

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«СЕВАСТОПОЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Т.Н. Замыслова, Е.А. Магдыч

КОРРОЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ВОДЯНОМ И ПАРОВОДЯНОМ ТРАКТАХ

Учебное пособие

Севастополь
СевГУ
2020

УДК [620.193/.197:621.039.5] (075.8)
ББК 31.46-08я73
3-26

Р е ц е н з е н т:

Ю.А. Омельчук - кандидат химических наук, доцент,
директор Института ядерной энергии и промышленности
Севастопольского государственного университета

Замыслова Т.Н.

3-26 Коррозионные процессы в водяном и пароводяном трактах: учеб. пособие / Т.Н. Замыслова, Е.А. Магдыч. – Севастополь : СевГУ, 2020. – 47 с.

В пособии изложены теоретические основы коррозионных процессов, протекающих в водяном и пароводяном трактах ЯЭУ, рассмотрены факторы, влияющие на возникновение коррозионных элементов и протекание коррозионных процессов, дана характеристика конструкционных материалов реакторостроения и особенностей их коррозии.

Пособие предназначено для студентов вузов, обучающихся по направлению 18.03.01 Химическая технология.

УДК [620.193/.197:621.039.5] (075.8)
ББК 31.46-08я73

Учебное пособие рассмотрено и утверждено на заседании кафедры «ХТиНМ», протокол № 22 от 8 апреля 2019 г.

Рекомендовано к изданию на заседании ученого совета Института ядерной энергии и промышленности, протокол № 10 от 25 апреля 2019 г.

ВВЕДЕНИЕ

Одними из основных физико-химических процессов, протекающих в контурах АЭС, являются коррозия конструкционных материалов и переход продуктов коррозии в теплоноситель и рабочее тело. Характер протекания этих процессов определяется свойствами конструкционных материалов, видом теплоносителя и его параметрами. Следует отметить, что из всех видов теплоносителей наибольшей коррозионной активностью по отношению к конструкционным материалам обладает вода.

Теплоэнергетическое оборудование выполняют из различных конструкционных материалов. Участки основного и теплофикационного циклов, а также системы охлаждения различаются не только конструкционными материалами, но и температурой, давлением и составом примесей пара и воды. Вместе с тем каждый из участков характеризуется довольно устойчивыми параметрами и качеством рабочей среды. Соответственно этим обстоятельствам при всем разнообразии видов коррозии на отдельных участках пароводяного тракта преобладают те или иные виды коррозии. Часто решающим фактором при выборе конструкционного материала для того или иного участка пароводяного тракта АЭС является коррозионная стойкость металла в данной рабочей среде.

Механизм и закономерности процессов коррозии характеризуются большой сложностью, особенно в условиях высоких температур и ионизирующего излучения.

Любой коррозионный процесс приводит к изменениям в свойствах конструкционных материалов. Результатом этого процесса является постепенное разрушение металлов. Экономические потери, связанные с коррозией металлов, определяются не столько стоимостью прокорродировавшего металла, сколько стоимостью ремонтных работ, убытками за счет простоя оборудования, затратами на ликвидацию последствий аварии.

Часть этих затрат неизбежна, т.к. нереально полностью исключить все коррозионные разрушения, но можно значительно сократить коррозионные потери за счет использования на практике накопленных знаний о коррозионных процессах и методах защиты от них теплоэнергетического оборудования.

1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И КЛАССИФИКАЦИЯ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Все чистые металлы в твердом состоянии имеют кристаллическое строение с кубическими, гексагональными и другими атомными решетками.

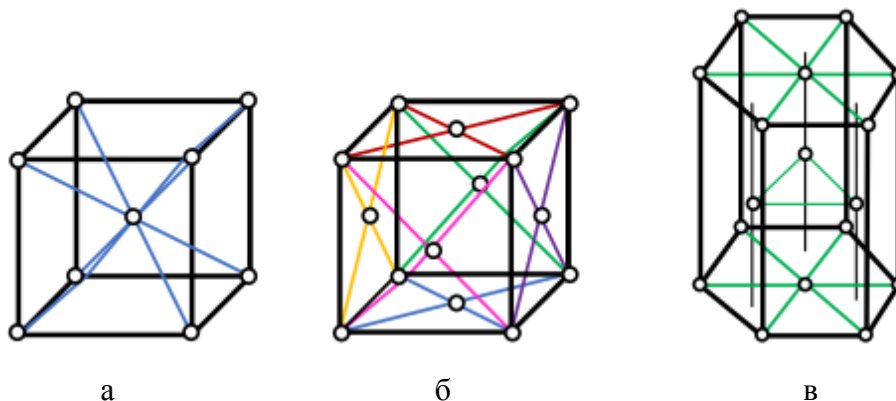


Рисунок 1.1. Типы кристаллических решеток

Например, объемно-центрированную кубическую решетку имеют α -железо (чистое железо при температуре $< 911^{\circ}\text{C}$), хром, молибден, вольфрам (рис. 1.1, а). Гранецентрированную кубическую решетку имеют γ -железо (чистое железо при температуре $911\ldots 1392^{\circ}\text{C}$), алюминий, медь, никель, свинец (рис. 1.1, б). Гексагональную решетку имеют цинк, магний, титан (рис. 1.1, в).

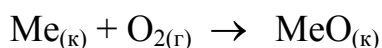
В узлах решетки размещаются ион-атомы металла, т.е. атомы, лишенные некоторого числа валентных электронов и, следовательно, несущие положительный заряд. Покинувшие атомы электроны свободно перемещаются между узлами решетки и благодаря этому принадлежат одновременно всем атомам. Именно движением этих свободных электронов и обуславливается прохождение электрического тока в металлах.

Технический металл, например, сталь, – это не отдельные кристаллы правильной формы, а конгломерат множества отдельных кристалликов, называемый *кристаллитом*. При образовании кристаллитов происходят искажения в кристаллических решетках. Кроме того, кристаллы металла в кристаллитах могут принимать различную ориентацию. Наряду с другими факторами, эти явления также могут способствовать возникновению коррозии металла.

Коррозия металлов – процесс самопроизвольного разрушения металлов и их сплавов в результате химического или электрохимического воздействия внешней среды.

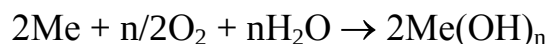
Первопричиной коррозии является термодинамическая неустойчивость металлов в различных средах, в том числе и в водных. В процессе коррозии металлы переходят в оксиды, являющиеся термодинамически более устойчивыми по сравнению с чистыми металлами.

Термодинамическая нестабильность большинства металлов объясняется отрицательным значением энергии Гиббса ΔG для процессов их окисления:



Например, энергия Гиббса образования таких оксидов как Al_2O_3 , CuO , FeO , Fe_2O_3 равны соответственно -1583,3; -129,45; -244,35; -740,99 кДж/моль.

Во влажном воздухе или в воде будут протекать реакции окисления с участием воды по схеме:



Изменение энергии Гиббса определяется по уравнению:

$$\Delta G = \Delta G_{\text{Me}(\text{OH})_n} - n\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}$$

Термодинамический расчет позволяет лишь определить возможность самопроизвольного протекания коррозионных процессов, но не дает реального представления о скорости коррозии, для решения этого практически важного вопроса необходимо учитывать кинетику коррозионных процессов.

Термин «коррозия» берет начало от латинского слова «corrodere» (разъедать). Так как внешняя среда соприкасается с металлом у его поверхности, то все виды коррозионных повреждений начинаются именно с поверхности.

1.1. Виды коррозионных разрушений

В зависимости от локализации различают следующие виды коррозионных разрушений (рис. 1.2).

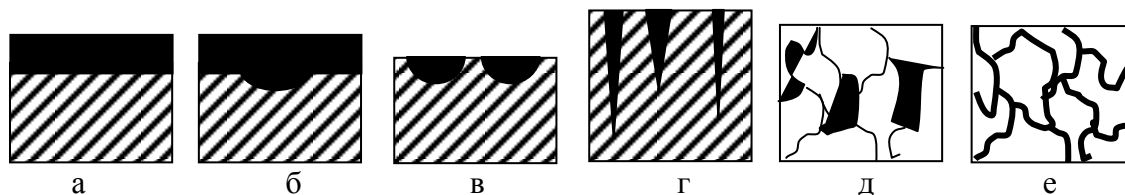


Рисунок 1.2. Виды коррозионных разрушений

1. *Общая или сплошная коррозия*, охватывающая всю поверхность металла. Она бывает равномерной (а) и неравномерной (б).

2. *Местная коррозия* – коррозия, охватывающая отдельные участки поверхности металла, бывает:

- *пятнами* (в), в виде отдельных пятен (латунь в морской воде);
- *питтинговая или язвенная* (г), в виде точечных поражений. Язвенная коррозия характеризуется повреждением металла на глубину, соизмеримую с диаметром локального участка. При язвенной коррозии теплоноситель обогащается продуктами коррозии незначительно, но при этом существует значительная опасность разгерметизации оборудования, так как язвы могут развиваться до сквозных поражений. Кроме того, язвы могут быть концентраторами напряжений столь существенных, что они превысят предел текучести;
- *избирательная или селективная коррозия* (д), при которой разрушается преимущественно один компонент сплава, например, обесцинкование латуней;
- *межкристаллитная* (е) *коррозия*, распространяющаяся по границам кристаллов (зерен) металла. Это особо опасный вид коррозии, так как, не из-

меняя часто внешнего вида металлической конструкции, ведет к быстрой потере металлом прочности и пластичности;

– *интеркристаллитная коррозия* - когда трещины пересекают тело зерен металла.

1.2. Показатели коррозионной стойкости

1. *Скорость коррозии* – коррозионные потери единицы поверхности металла в единицу времени:

$$K = \frac{\Delta m}{S \cdot t} = \frac{m_0 - m_t}{S \cdot t},$$

где Δm – потери массы металла за время коррозии;

m_0 – масса металла в исходном состоянии;

m_t – масса металла после коррозии;

S – площадь поверхности металла;

t – время.

Скорость коррозии выражается в зависимости от интенсивности коррозии в $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$ или $\text{г/м}^2 \cdot \text{год}$. Используется только для характеристики общей коррозии.

2. Критерием оценки местной коррозии принято считать *глубинный показатель* – проникаемость коррозии по язвам, трещинам (мм/год).

При условии равномерной коррозии глубину проникновения коррозии можно рассчитать, зная ее скорость:

$$\Pi = \frac{K \cdot 8,76}{\rho}, \text{ мм/год}$$

где K – скорость коррозии, $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$;

ρ – плотность металла г/см^3 ;

8,76 – коэффициент пересчета.

Оценку общей коррозионной стойкости металлов производят по десятибалльной шкале, приведенной в таблице 1.1.

Таблица 1.1

Десятибалльная шкала коррозионной стойкости металлов

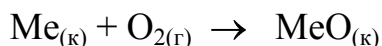
Группа стойкости	Скорость коррозии, мм/год	Балл
1. Совершенно стойкие	менее 0,0001	1
2. Весьма стойкие	0,0001 – 0,005	2
	0,005 – 0,01	3
3. Стойкие	0,01 – 0,05	4
	0,05 – 0,1	5
4. Повышенно стойкие	0,1 – 0,5	6
	0,5 – 1,0	7
5. Малостойкие	1,0 – 5,0	8
	6,0 – 10,0	9
6. Нестойкие	более 10,0	10

1.3. Классификация коррозионных процессов

Коррозионные процессы классифицируют: по механизму протекающих процессов; по виду коррозионной среды; по характеру дополнительных воздействий.

По механизму процесса различают два типа коррозии: химическую и электрохимическую.

Химическая коррозия – взаимодействие металла с коррозионной средой, при котором окисление металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекают в одном акте:



Электрохимическая коррозия – взаимодействие металла с коррозионной средой, при котором ионизация атомов металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекают не в одном акте и их скорости зависят от электродного потенциала.

Химическая и электрохимическая коррозии протекают в разных средах:

- химическая коррозия протекает в сухих газах, в жидких неэлектролитах (нефтепродуктах), в расплавленных металлах;
- электрохимическая коррозия протекает в электролитах (в кислотах, щелочах, нейтральных электролитах, морской воде, воде высокой чистоты), во влажных газах (*атмосферная коррозия*); в почве и грунте (*подземная коррозия*).

Кроме того, существуют такие виды коррозии, как *контактная* и *щелевая коррозия*.

Контактная коррозия вызвана контактом металлов, имеющих разные стационарные потенциалы в данном электролите. Ни одну современную машину, прибор невозможно построить из одного металла, и даже конструкции, изготовленные из одного металла, но с применением сварки, пайки, клепки, болтов, не избавлены от контактной коррозии.

Щелевая коррозия – усиление коррозии в щелях и зазорах между двумя металлами, а также в местах неплотного контакта металла с неметаллическими коррозионно-инертными материалами. Этому виду коррозии подвержены резьбовые соединения, втулки и т.п.

По характеру дополнительных воздействий различают следующие виды коррозии металлов:

Коррозия под напряжением – коррозия металла при одновременном воздействии коррозионной среды и постоянных или переменных механических напряжений. При этом различают:

- а) *коррозионное растрескивание* – коррозия металлов при одновременном воздействии коррозионной среды и внешних или внутренних механических растягивающих напряжений с образованием транскристаллитных и межкристаллитных трещин;

б) *коррозионная усталость* – понижение предела усталости металла, возникающее при одновременном воздействии циклических растягивающих напряжений и коррозионной среды.

Коррозия - эрозия – коррозия металла при одновременном механическом и коррозионном воздействии среды.

Существует два вида коррозии-эрозии:

а) *фреттинг-коррозия* – коррозионно-механическое разрушение металла, вызываемое одновременным воздействием коррозионной среды и трения. Фреттинг-коррозия возникает в узлах с малоподвижными соединениями: на участках прессовой посадки валов, в заклепочных и шлицевых соединениях, замковых соединениях лопаток. Фреттинг-коррозии подвержены оболочки ТВЭЛов ЯР с твердым топливом. Интенсивность фреттинг-коррозии увеличивается при повышении удельных нагрузок;

б) *кавитационная коррозия* – разрушение металла при одновременном коррозионном и ударном воздействии среды при кавитации. Явление кавитации (cavitas – от латинского «пустота») – явление возникновения парогазовых пузырьков в какой-либо точке потока жидкости, где давление ниже соответствующего давления паров жидкости при имеющейся температуре, и последующего уничтожения этих пузырьков в зоне повышенного давления.

Для «разрыва» воды следует приложить растягивающее напряжение 1000 кг/см, так как пузырек, наполненный паром, есть по существу «разорванная» жидкость. При «лопании» такого пузырька, должна мгновенно выделяться вся энергия, которая была затрачена на разрыв. Возникает сильный гидравлический удар, давление может теоретически достигать 20000 атм. Этот вид коррозии встречается при эксплуатации гидротурбин, насосов, запорных устройств в трубопроводах и другого гидравлического оборудования.

Радиационная коррозия – коррозия, вызываемая одновременным воздействием коррозионной среды и ионизирующего излучения. Установлено, что ионизирующие излучения оказывают влияние на коррозию металлов, зачастую ускоряя ее, но иногда могут оказывать и замедляющее действие. Это объясняется тем, что под действием излучения изменяются как внутренние, так и внешние факторы коррозии.

Биокоррозия – коррозия металла под влиянием жизнедеятельности микро- и макроорганизмов. Например, разрушение сталей железобактериями, коррозия в морской воде в условиях обрастания.

2. ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Как было сказано выше, металлическое состояние для металлов является термодинамически неустойчивым. В присутствии кислорода все металлы, за исключением Au, Pt, Ir, Ag и Pd, подвергаются окислению.

Так как оксиды образуются непосредственно на поверхности, металл в процессе химической коррозии покрывается оксидной пленкой. Ее свойства оказывают решающее влияние на развитие химической коррозии.

2.1. Свойства оксидных пленок

1. **Сплошность оксидных пленок.** Очень важно, будет ли первичный слой продуктов коррозии сплошным или пористым. Для того, чтобы образующиеся оксиды могли закрыть всю окисляющуюся поверхность, необходимо, чтобы объем получившихся оксидов был больше объема окислившегося металла ($V_{\text{Окс}} > V_{\text{Ме}}$).

Например, для некоторых металлов это соотношение приведено в таблице 2.1.

Таблица 2.1

Соотношение $V_{\text{Окс}} : V_{\text{Ме}}$ для некоторых металлов

Металл	Оксид	$V_{\text{Окс}} : V_{\text{Ме}}$
K	K_2O	0,45
Mg	MgO	0,81
Al	Al_2O_3	1,28
Cr	Cr_2O_3	2,07
Fe	Fe_2O_3	2,14

Если оксидная пленка получается пористой, она слабо препятствует контакту реагирующих веществ, и коррозия продолжается.

Например, для щелочных и щелочноземельных металлов характерны большие скорости окисления, т.к. у них $V_{\text{Окс}} < V_{\text{Ме}}$, и образующиеся оксидные пленки имеют пористую структуру. Металлы со сплошными оксидными пленками ($V_{\text{Окс}} > V_{\text{Ме}}$) значительно более устойчивы к окислению.

Сплошные пленки тормозят дальнейшее окисление металла, т.к. в этом случае реагирующие вещества должны диффундировать через пленку. По мере окисления металла толщина оксидной пленки увеличивается, и от соотношения скоростей диффузии кислорода и атомов металла через оксидную пленку будет зависеть, где образуется оксидная пленка.

Обозначим:

$v_{\text{диф.Ме}}$ – скорость диффузии атомов металла сквозь оксидную пленку;

$v_{\text{диф.О}_2}$ – скорость диффузии кислорода сквозь оксидную пленку;

Если атомы металла быстрее диффундируют через пленку, чем кислород ($v_{\text{диф.Ме}} > v_{\text{диф.О}_2}$), то зона роста пленки находится на ее внешней поверхности. Если же быстрее диффундирует кислород $v_{\text{диф.Ме}} < v_{\text{диф.О}_2}$, то зона роста пленки будет находиться на границе между пленкой и металлом. При равенстве скоростей диффузии $v_{\text{диф.Ме}} = v_{\text{диф.О}_2}$ зона роста находится внутри самой пленки.

Для большинства случаев окисления металлов: $v_{\text{диф.Мe}} > v_{\text{диф.О}_2}$.

Помимо сплошности оксидных пленок, на их защитные свойства оказывают влияние и другие факторы.

2. Наличие внутренних напряжений. Если $V_{\text{Окс}} \gg V_{\text{Me}}$, то в оксидной пленке могут возникнуть напряжения сжатия. Например, для вольфрама $V_{\text{Окс}} : V_{\text{Me}} = 3,35$, т.е. условие сплошности оксидной пленки соблюдается. Но из-за большой разницы в объемах оксида и металла возникают большие внутренние напряжения. В результате оксидная пленка на вольфраме получается очень хрупкая, со слабыми защитными свойствами.

3. Соответствие между кристаллическими структурами образующихся оксидов и металлов. Чем больше различия между этими структурами, тем большие напряжения возникают в соприкасающихся кристаллических решетках металла и оксида, что может привести к механическому разрушению оксидной пленки (вспучиванию, отслаиванию, растрескиванию).

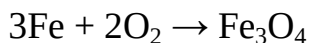
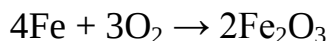
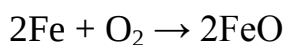
4. Электропроводность оксидных пленок. Чем меньше электропроводность оксидной пленки, тем выше ее защитные свойства. Например, большая стойкость алюминия к окислению связана с тем, что:

$$\chi_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 10^{-7} \text{ См/см}$$

Однако даже при высокой электропроводности оксидных пленок их защитные свойства могут быть достаточно хорошими. Например, $\chi_{\text{Cr}_2\text{O}_3} > \chi_{\text{NiO}}$ в 10 раз, в то же время защитные свойства оксида хрома выше, чем оксида никеля. Этот факт объясняется влиянием других факторов.

2.2. Железооксидные защитные пленки

В зависимости от условий при окислении чистого железа образуются оксиды FeO, Fe₂O₃ или Fe₃O₄ по реакциям:



При высокой температуре (800...1000 °C) в окислительной среде образуются все три оксида железа. При этом сначала на поверхности растет FeO, на нем – Fe₃O₄, а затем – Fe₂O₃ (рис. 2.1).

FeO – вюстит, устойчив при $t > 570...575$ °C. При медленном охлаждении:

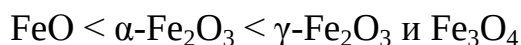


$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематит)
Fe_3O_4 (магнетит)
FeO (вюстит)
Fe

Рисунок 2.1. Образование оксидов железа

Fe_3O_4 (магнетит) и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематит) существуют в широком диапазоне температур. Помимо $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ возможно образование $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (магемит).

По защитным свойствам все эти оксиды железа можно расположить в ряд:



Такое расположение связано в первую очередь со строением кристаллических решеток этих оксидов (рис. 2.2).

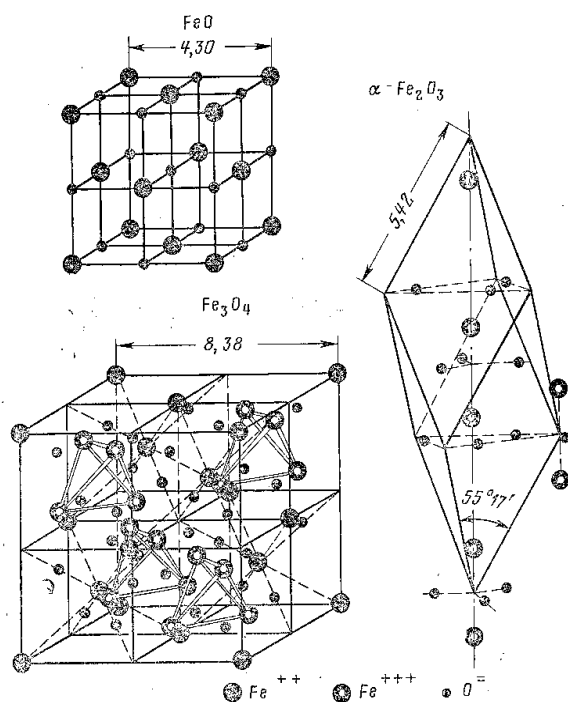


Рисунок 2.2. Кристаллические решетки оксидов железа

FeO – кубическая кристаллическая решетка с неплотной упаковкой атомов;

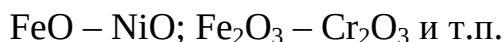
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – ромбоэдрическая кристаллическая решетка с неплотной упаковкой атомов;

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 – кубическая кристаллическая решетка с плотной упаковкой атомов, различие состоит в том, что в решетку Fe_3O_4 входят атомы Fe (II) и Fe (III), а в решетку $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – только Fe (III).

Неплотная упаковка атомов в решетке не препятствует процессу диффузии атомов железа и кислорода через пленку оксида, а, следовательно, и развитию коррозии.

Все вышесказанное относилось к окислению чистого железа. Что же будет происходить при окислении многокомпонентных сплавов? В этом случае на поверхности сплава образуется пленка, состоящая из нескольких оксидов. При этом возможно образование сложных оксидов двух типов:

а) твердый раствор одного оксида в другом без соблюдения определенного соотношения компонентов, например:



б) сложный оксид типа химического соединения с определенным соотношением компонентов, например:



К этому типу относится и магнетит, т.к. Fe_3O_4 – сложный оксид $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

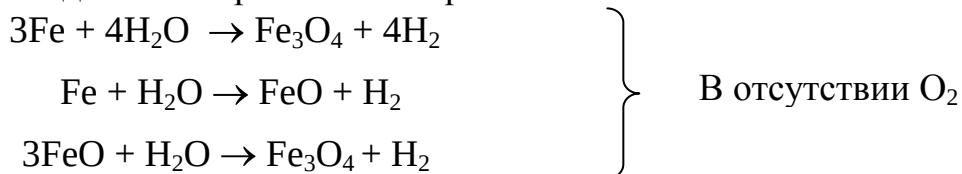
Все минералы состава $\text{MeO} \cdot \text{Me}_2\text{O}_3$ называются *шпинели*.

Примером образующейся при окислении сплава шпинели может служить соединение состава $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. Это соединение обладает очень высокими защитными свойствами, превосходящими свойства магнетита. Поэтому хром является одной из основных легирующих добавок.

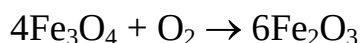
2.3. Коррозия стали в паре

Частный случай химической коррозии, имеющий место на АЭС, – это коррозия стали в перегретом паре, которую называют также пароводяной коррозией, подчеркивая, что процесс протекает в газообразной фазе именно водяного пара.

Взаимодействие протекает с образованием вюститита или магнетита:



Если же в паре присутствует кислород, то возможно также образование гематита за счет доокисления магнетита:



При коррозии стали в паре сначала на поверхности образуется так называемый *топотактический слой*, плотно сцепленный с металлом и защищающий его от коррозии. Со временем на нем нарастает второй слой – *эпитактический*. Оба эти слоя представляют собой магнетит, но эпитактический слой имеет крупнозернистую структуру и не защищает металл от коррозии. Пароводяная (химическая) коррозия наблюдается на участках парового тракта: пароперегреватели ПГ, главные паропроводы, проточная часть турбин, контактирующая с сухим паром, трубопроводы отборного пара.

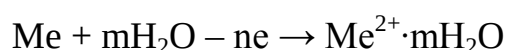
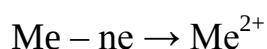
3. МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

3.1. Общие положения

Электрохимическая коррозия отличается от химической коррозии механизмом протекания.

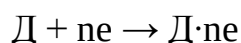
Основное различие состоит в том, что в общей реакции химического взаимодействия при электрохимической коррозии можно выделить два самостоятельных процесса – анодный и катодный.

Анодный процесс – это переход металла в раствор в виде гидратированных ионов:



Катодный процесс – это удаление из металла с помощью какого-либо депполяризатора электронов, появившихся в избытке в результате анодного процесса.

В общем виде этот процесс описывается уравнением:



Депполяризаторами могут быть молекулы, атомы или ионы, способные принимать электроны, т.е. восстанавливаться.

Поскольку металлы обладают электронной проводимостью, а растворы – ионной проводимостью, то анодный и катодный процессы могут протекать на отстающих друг от друга участках поверхности, т.е. имеет место пространственное разделение анодной и катодной реакции, что типично для большинства случаев электрохимической коррозии.

Металл, находящийся в растворе, стремится посылать в него свои ионы, подвергающиеся затем гидратации.

Взаимодействие металла с электролитом обуславливает появление *электрохимического потенциала* E (ϕ), который называют также *электродным*.

В том случае, когда стремление металла, погруженного в раствор, посылать свои ионы полностью уравнивается электродным потенциалом, такой потенциал называют равновесным.

Зависимость равновесных потенциалов от активности собственных ионов металла в растворе выражается уравнением Нернста:

$$E_{\text{равн}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{n+}},$$

где $E_{\text{равн}}$ – потенциал металла при активности ионов металла $a_{\text{Me}^{n+}}$;

$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$ – стандартный потенциал данного металла;

R – газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К);
 T – температура, К;
 n – число электронов, принимающих участие в данной электрохимической реакции;
 F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль.

Стандартным или нормальным равновесным потенциалом металла называют потенциал при $a_{Me^{n+}} = 1$ моль/л.

Для технических металлов характерна электрохимическая неоднородность (гетерогенность) поверхности, т.е. различие величин электрохимических потенциалов на ней. Причин, вызывающих такую неоднородность, много. При контакте технического металла с раствором электролита неоднородная в электрохимическом отношении поверхность начинает функционировать как многоэлектродный микрогальванический элемент.

3.2. Причины возникновения коррозионных элементов

Внутренние причины, определяемые свойствами и состоянием корродирующего металла:

1. Неоднородность металлической фазы:
 - макро- и микровключения, неоднородность распределения компонентов сплавов. Включения с более положительным электродным потенциалом являются катодом (рис. 3.1, а);
 - наличие границ блоков и зерен кристаллов. Границы блоков и зерен могут быть и катодами, и анодами (рис. 3.1, б).
2. Неоднородность поверхности металла – наличие пор в защитных пленках. Металл в порах является анодом (рис. 3.1, в).
3. Неоднородность внутренних напряжений в металле: неравномерная деформация и неравномерность внешних нагрузок. Наиболее напряженные участки металла являются анодами (рис. 3.1, г, д).

Внешние причины, определяемые коррозионной средой:

1. Химическая неоднородность коррозионной среды; различие в величине pH и концентрации окислителей, солей, ионов данного металла. Участки металла, соприкасающиеся с раствором с большей концентрацией O_2 , являются катодами (рис. 3.1, ж).
2. Физическая неоднородность среды - различие температуры, скорости потока среды, тепловой нагрузки, облучения и др. Более нагретые участки металла являются анодами (рис. 3.1, е).

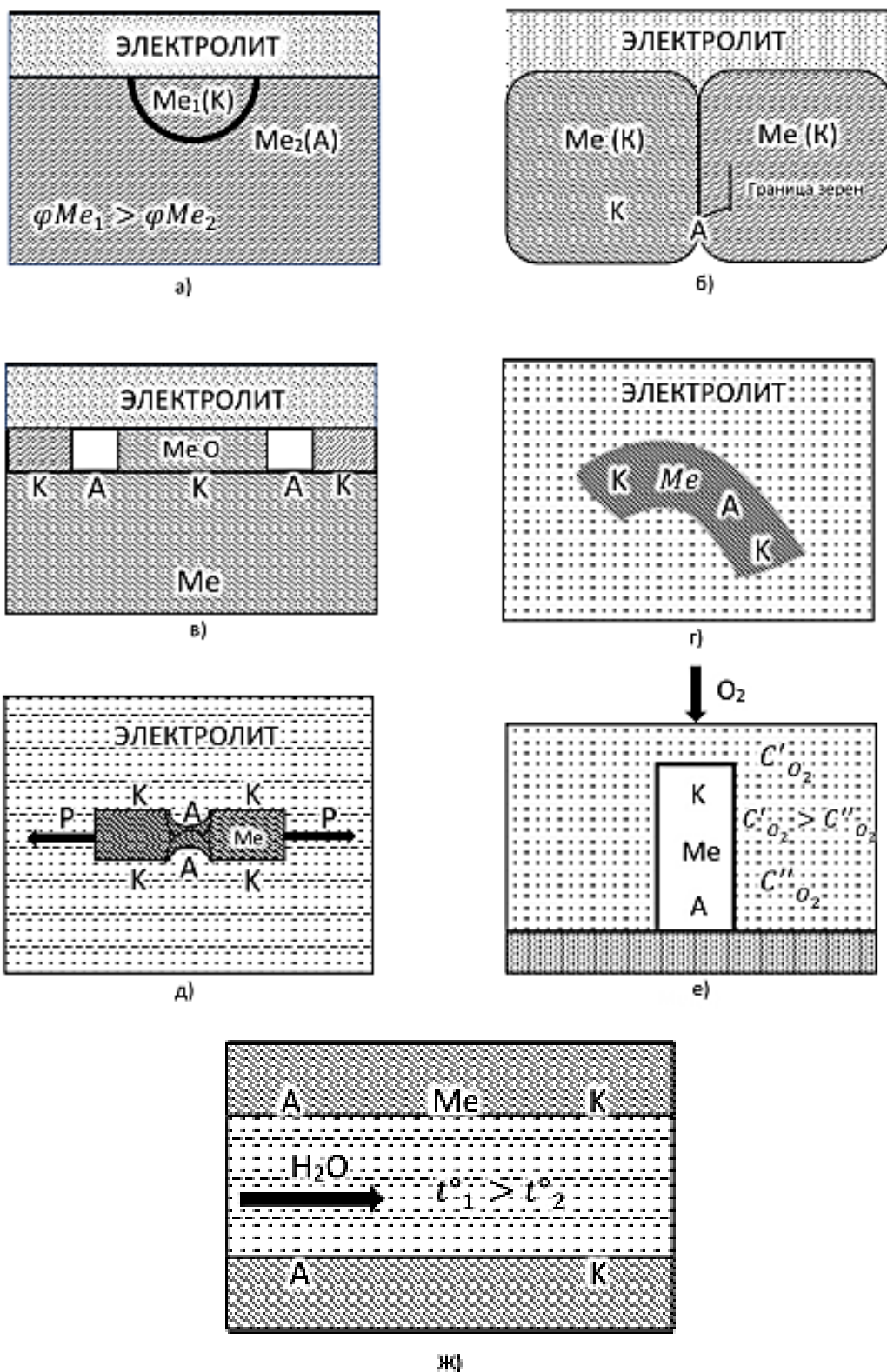


Рисунок 3.1. Типы коррозионных элементов

Итак, перечисленные выше факторы приводят к возникновению коррозионных элементов на поверхности металла. Что же происходит дальше и как работает коррозионный элемент?

3.3. Принципиальная схема работы коррозионного элемента

Схема работы коррозионного элемента представлена на рис. 3.2.

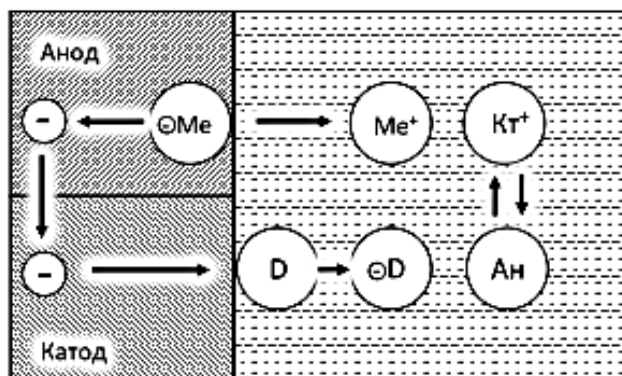


Рисунок 3.2. Принципиальная схема работы коррозионного элемента

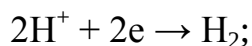
Работа коррозионного элемента складывается из анодного и катодного процессов и перетекания электричества. На анодных участках поверхности ионы металла переходят в раствор и гидратируются. В результате этого процесса происходит накопление электронов у анодных участков металла, что приводит к смещению потенциала в отрицательную сторону и к торможению перехода положительно заряженных ионов в раствор.

Если бы в системе протекал бы только анодный процесс, то через некоторое время он должен был бы прекратиться.

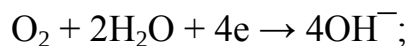
Однако помимо анодных участков в системе имеются и катодные участки. Т.к. металлы обладают электронной проводимостью, то электроны переходят к катодным участкам поверхности металла. На катодных участках электроны из металла переходят к содержащемуся в растворе деполаризатору.

В зависимости от условий катодные реакции восстановления могут быть различными. Наибольшее практическое значение имеют катодные реакции, протекающие с водородной и кислородной деполаризацией:

водородная деполаризация (в кислых средах):



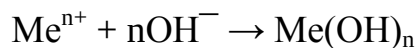
кислородная деполаризация (в нейтральных и щелочных средах):



В результате протекания анодных и катодных реакций постепенно у анодных участков накапливаются катионы, а у катодных – происходит увеличение pH среды.

Увеличение pH при водородной деполаризации происходит вследствие разряда ионов водорода, при кислородной деполаризации – вследствие непосредственного образования ионов OH^- .

Диффундируя в растворе, ионы металла и гидроксила образуют гидроксиды, и образуется твердая фаза продуктов коррозии:



Основным отличием электрохимической коррозии от химической является наличие двух самостоятельных процессов – анодного и катодного.

Следует отметить, что для технических металлов характерна электрохимическая неоднородность поверхности (различие величин электрохимических потенциалов). При контакте технического металла с раствором электролита такая поверхность начинает функционировать как многоэлектродный микрогальванический элемент. При этом разрушаются только анодные участки, которые характеризуются более отрицательным значением электродного потенциала по сравнению с катодными участками.

4. ПОЛЯРИЗАЦИЯ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ

Особенностью коррозионных микроэлементов является то, что их электроды – анод и катод, будучи отдельными участками металла, соединены между собой.

Сила тока в возникшей электрической цепи будет определяться рядом факторов.

Факторы, определяющие силу тока в возникшей электрической цепи

- электронная проводимость металлов;
- ионная проводимость раствора;
- скорость перехода зарядов (катионы металла и электроны) в раствор.

Если скорость перехода ионов металла в раствор меньше, чем скорость отвода электронов к катоду, то потенциал анода смещается в положительную сторону.

Если скорость притока электронов к катоду больше, чем скорость их отвода с помощью деполяризатора, то потенциал катода смещается в отрицательную сторону.

Эти смещения потенциалов электродов называются *катодной и анодной поляризацией электродов*. Если бы не было поляризации электродов, то разность потенциалов между ними достигала бы максимальных значений, возникал бы максимальный ток, и коррозия протекала бы с максимальной скоростью.

Явление поляризации приводит к уменьшению разности потенциалов между электродами, т. е. ЭДС, а, соответственно уменьшаются коррозионные токи и, соответственно, скорость коррозии.

Изменение потенциалов электродов в результате поляризации представлено на рис. 4.1, причем на рисунке изображен случай, когда поляризация катода существенно больше поляризации анода.

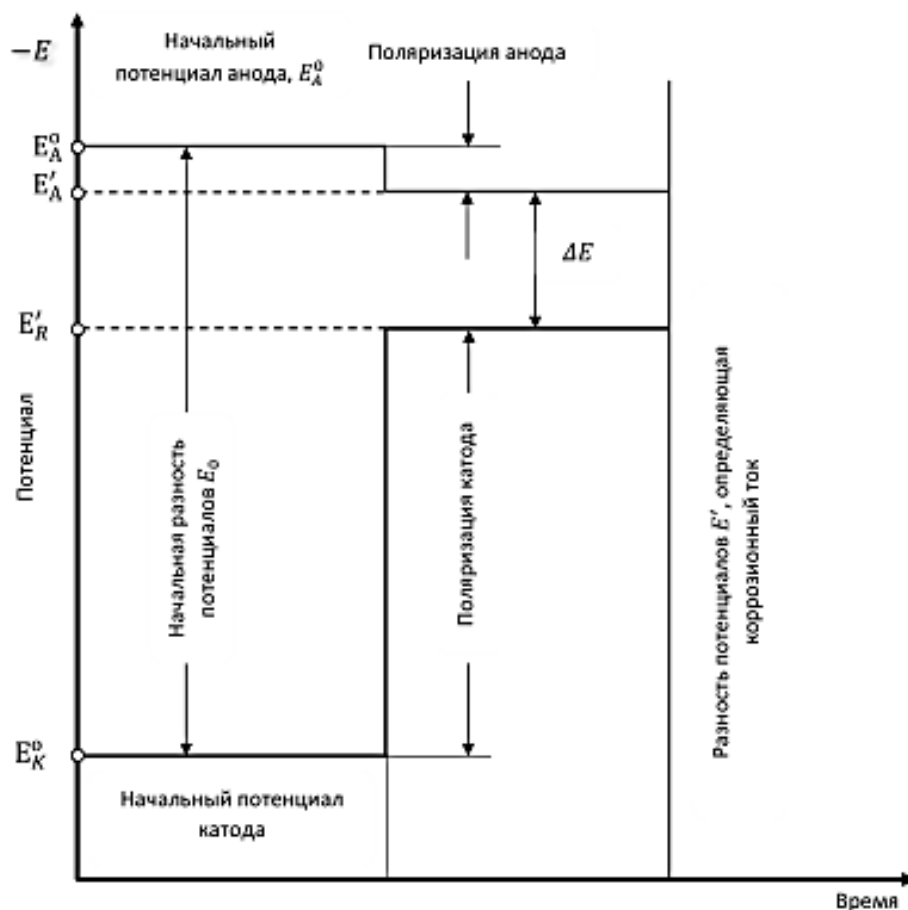


Рисунок 4.1. Изменение потенциалов электродов при их поляризации

Причины поляризации

Различают поляризацию *химическую и концентрационную*.

1. Химическая поляризация: торможение электродного процесса в связи с затруднением протекания самой электродной реакции:

- задержка ступени перехода ионов металла в раствор и образования гидратированного иона на аноде (перенапряжение ионизации металла);
- затруднение протекания реакции соединения депольаризатора с электроном (перенапряжение реакции катодной депольаризации).

2. Концентрационная поляризация: возникает вследствие ухудшения диффузии. При этом тормозятся процессы:

- отвод ионов металла от поверхности анода;
- подвод депольаризатора к катоду;
- отвод продуктов восстановления депольаризатора от поверхности катода.

Итак, поляризация возникает вследствие торможения одного из процессов, протекающих при электрохимической коррозии. Реальная скорость коррозионного процесса зависит от суммарного торможения процесса на каждой из отдельных стадий. Если бы не было поляризации электродов, то разность потенциалов между ними достигала бы максимальных значений, возникал бы максимальный ток, и коррозия протекала бы с максимальной скоростью.

5. ПАССИВНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

5.1. Общие положения

Явление пассивности металлов впервые было установлено в 1738 году М.В. Ломоносовым в опыте действия азотной кислоты на железо. Исследования последующих лет подтвердили, что скорость растворения железа в азотной кислоте с ростом ее концентрации увеличивается не монотонно. По мере возрастания концентрации азотной кислоты скорость коррозии железа сначала увеличивается, а затем резко снижается. Подобным же образом изменяется скорость коррозии железа в растворах серной кислоты (рис. 5.1, 5.2).

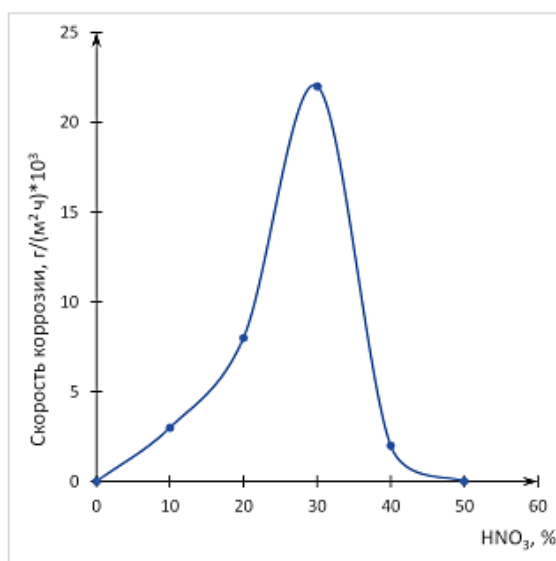


Рисунок 5.1. Зависимость скорости коррозии углеродистой стали от концентрации азотной кислоты при 25°C

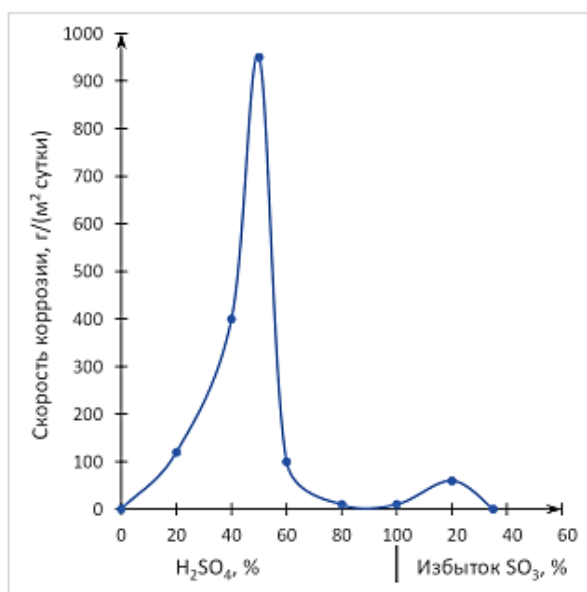


Рисунок 5.2. Зависимость скорости коррозии углеродистой стали от концентрации серной кислоты при 20°C

В растворах соляной кислоты характер зависимости другой: с увеличением концентрации HCl скорость коррозии железа только возрастает (рис. 5.3).

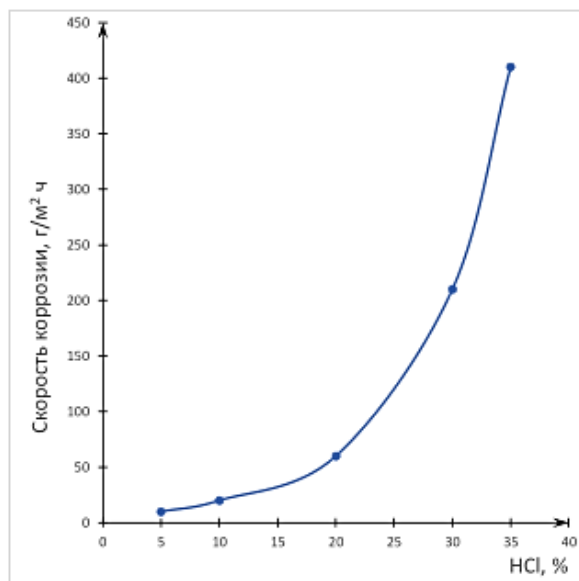


Рисунок 5.3. Зависимость скорости коррозии углеродистой стали от концентрации соляной кислоты при 20 °C

В растворах азотной и серной кислот по достижении определенной концентрации скорость коррозии железа резко убывает и при дальнейшем увеличении концентрации остается очень малой, металл делается устойчивым или, как принято говорить, пассивным.

С позиций современных представлений **под пассивностью** понимают состояние металла или сплава, вызванное торможением анодного процесса.

На рис. 5.4 представлена анодная поляризационная кривая пассивирующегося металла.

Поляризационная кривая – это зависимость потенциала электрода E от величины проходящего через него тока. На участке AC происходит растворение металла в активном состоянии – увеличение скорости растворения при увеличении потенциала. По достижении некоторого потенциала, соответствующего точке C, ток достигает предельного значения и затем уменьшается с дальнейшим ростом потенциала.

Затем начинается снижение скорости анодного процесса – начало пассивации металла. От точки D до точки E скорость анодного процесса минимальна, и, главное, не зависит от потенциала. Участок DE – область пассивации или пассивного состояния металла (скорость анодного процесса минимальна и не зависит от потенциала).

Это состояние является результатом начала образования защитных пленок на участке BC вблизи точки C и завершения их формирования на участке CD.

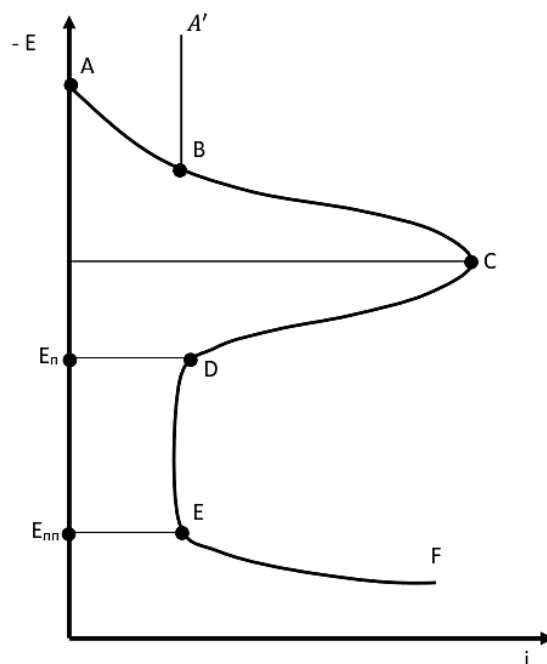


Рисунок 5.4. Анодная поляризационная кривая пассивирующегося металла

При дальнейшем росте потенциала (участок EF) скорость анодного процесса вновь возрастает, этот участок называют *областью перепассивации*. Соответственно, потенциал в точке D называют *потенциалом пассивации* (или Фладе-потенциалом), а потенциал в точке E – *потенциалом перепассивации* (или потенциалом пробоя).

В некоторых водных средах для многих материалов, в том числе и для сталей, вместо участка AB наблюдается участок A'B'. По аналогии с участком DE (независимость тока от потенциала) участок A'B' называют *участком псевдопассивности*. В средах, содержащих хлориды, фториды, псевдопассивность не наблюдается.

В некоторых водных средах пассивность сталей не наблюдается – линия BC продолжается без обнаружения предельного тока, т.е. идет непрерывный процесс растворения металла.

Существует несколько теорий, объясняющих пассивное состояние металлов.

5.2. Теории пассивного состояния металлов

Наиболее обоснованными и развитыми являются пленочная и адсорбционная теории пассивности.

I. Пленочная теория связывает пассивное состояние металла с возникновением на его поверхности защитной пленки, состоящей из продуктов взаимодействия среды с металлом. Эта пленка очень тонкая, невидимая невооруженным глазом, чаще всего оксид металла. В пассивном состоянии могут находиться Fe, Cr, Ni, Co, Mo, Al, Nb, W, Ti и т.д.

Металлы, которые хорошо пассивируются кислородом, называются *самопассивирующимися*. Это Cr, Al, Ti.

При любом, например, механическом, повреждении защитной пленки у самопассивирующихся металлов происходит быстрое ее возобновление, вследствие чего такие металлы имеют устойчивое пассивное состояние.

Это свойство самопассивирующихся металлов используют для получения сталей с высокой устойчивостью к коррозии.

Например, при легировании хромом сталь приобретает свойства хрома легко пассивироваться. Чем выше процент хрома в стали, тем легче сталь переходит в пассивное состояние. Коррозионно-стойкие стали с содержанием хрома $> 10\%$ получили название нержавеющей.

Несамопассивирующиеся металлы переходят в пассивное состояние только при благоприятных внешних условиях.

Согласно пленочной теории состояние пассивности поддерживается динамическим равновесием между медленно протекающим процессом химического растворения пленки под действием среды и электрохимическим процессом ее возобновления.

В зависимости от среды процесс растворения оксидной пленки протекает по реакциям:

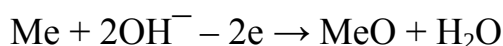
- а) в нейтральной среде – $\text{MeO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Me}^{2+} + 2\text{OH}^-$;
- б) в кислой среде – $\text{MeO} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Me}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$;
- в) в щелочной среде – $\text{MeO} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{MeO}_2^{2-} + \text{H}_2\text{O}$.

Что касается электрохимического процесса возобновления защитной пленки, то в окислительных средах катодный процесс протекает на поверхности пленки, а анодный процесс – в самой пленке.

В присутствии кислорода:



Анодный процесс:



осуществляется со значительным торможением, т.к. в плотной оксидной пленке встречная диффузия ионов затруднена.

Схема процессов, протекающих при пассивном состоянии, представлена на рис. 5.5.

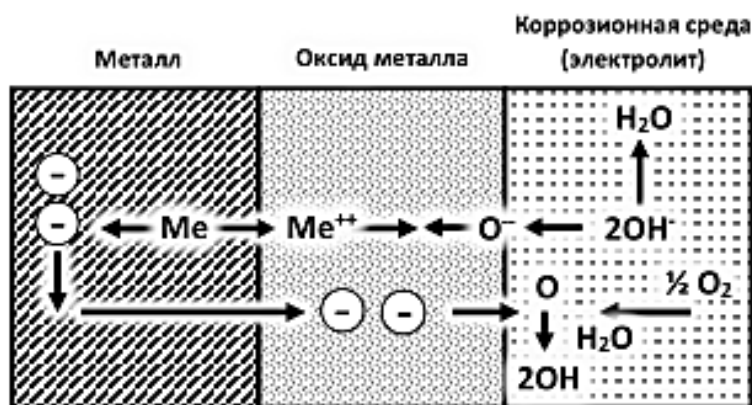


Рисунок 5.5. Схема элементарных процессов при пассивном состоянии

Существует ряд факторов, которые способствуют нарушению пассивности или препятствуют ее возникновению.

Факторы, способствующие нарушению пассивности или препятствующие ее возникновению

1. Повышение температуры.
2. Присутствие восстановителей в растворе (например, H_2 и ионов, разрушающих защитную оксидную пленку).
3. Механические повреждения пленки.
4. Свойства анионов окислителя по отношению к металлу (например, в определенных условиях возможно образование не оксидов, а других трудно-растворимых соединений, например, хроматов или сульфатов металла).

II. Адсорбционная теория: эффект пассивности вызывают мономолекулярные слои кислорода, окислителя или других веществ.

Для объяснения защитных свойств адсорбционных слоев предложено два варианта: химический и электрохимический.

Химический: адсорбированный кислород насыщает активные валентности поверхностных атомов металла, образуя мономолекулярный слой оксида. Такой слой по сравнению с оксидом того же металла, но большей толщины, является более химически устойчивым.

Электрохимический: возникновение пассивности связывается с торможением анодного процесса растворения металла (рис. 5.6).

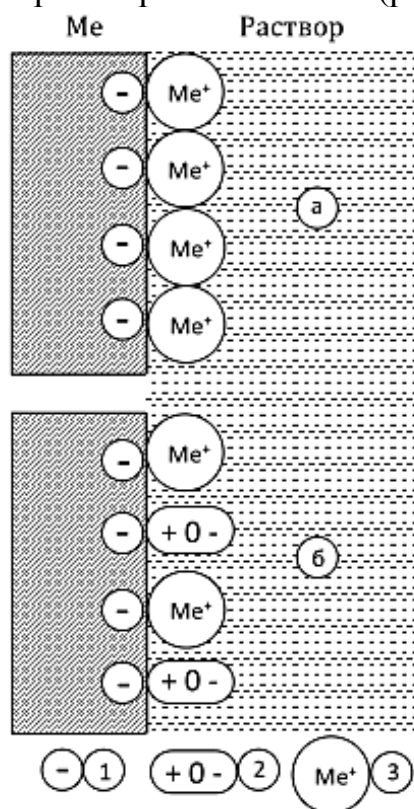


Рисунок 5.6. Электрохимический вариант описания адсорбционной теории пассивного состояния металла

Принимается, что атомы кислорода при адсорбции на металле образуют диполи в результате ионизации атома кислорода электроном металла. Ионный скачок потенциала, имевшийся на металле (рис. 5.6, а), заменяется адсорбционно-ионным скачком (рис. 5.6, б). Общий электродный потенциал при этом сдвигается к более положительным значениям. С увеличением количества атомов кислорода, адсорбированных поверхностью металла, уменьшается количество ионов металла, переходящих в раствор, т.е. уменьшается растворение металла.

6. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПРОТЕКАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

6.1. Внутренние факторы

К внутренним факторам относятся свойства металла: термодинамическая устойчивость, структура сплава, термическая и механическая обработка, имеющиеся в металле напряжения.

1. Термодинамическая устойчивость металла приближенно оценивается величиной нормального электродного потенциала. Электрохимическая коррозия может протекать тогда, когда существует начальная разность потенциалов катодного и анодного процессов, т.е. когда анод имеет более отрицательный потенциал по сравнению с катодом. Наличие начальной разности потенциалов между катодом и анодом указывает на теоретическую возможность протекания коррозионного процесса. Однако реально устанавливаемая скорость коррозии будет определяться в большей степени скоростями катодного и анодного процессов, а не начальными величинами электродных потенциалов.

2. Структура сплава. Все применяемые в технике металлы являются сплавами. Сплавы бывают однофазными и многофазными.

Однофазные сплавы – это сплавы, в которых отдельные компоненты образуют твердые растворы. Если при этом один из компонентов сплава в данной среде является устойчивым, а другой, наоборот, малоустойчивым, то коррозия такого сплава в сильной степени зависит от его состава.

При определенном соотношении компонентов в сплаве после перехода в раствор атомов малоустойчивого компонента начавшаяся коррозия прекращается. Это происходит благодаря образованию поверхностного барьера из атомов устойчивого компонента. Этот барьер предотвращает доступ среды к внутренним химически нестойким узлам кристаллической решетки (рис. 6.1).

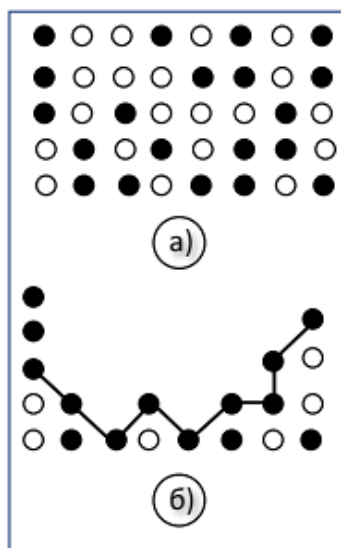


Рисунок 6.1. Схема возникновения границы устойчивости однофазного сплава: а – решетка сплава до коррозии; б – решетка сплава после коррозии

Но это явление происходит только в том случае, когда содержание устойчивого компонента в сплаве достаточно велико.

Многофазные сплавы имеют неоднородную структуру. Это оказывает существенное влияние на химическую устойчивость сплава.

Если в структуре сплава есть составляющие, которые могут являться в данной среде катодом и анодом, то характер коррозии будет зависеть от количественного соотношения этих составляющих (рис. 6.2).

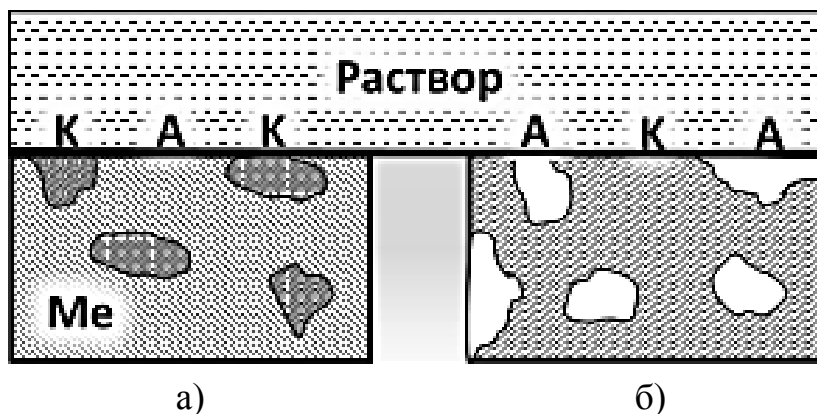


Рисунок 6.2. Структурная электрохимическая неоднородность корродирующего сплава:

а – включение – катод, основной компонент сплава – анод;
б – включение – анод, основной компонент сплава – катод

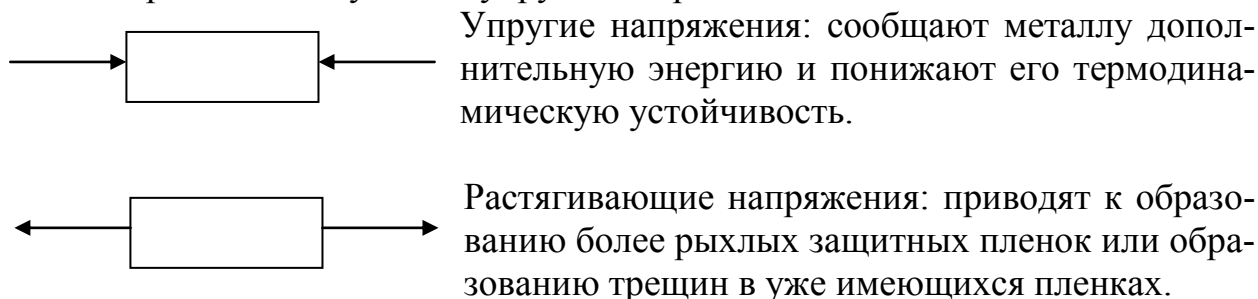
Рис. 6.2 (а): если структурная составляющая сплава, выполняющая роль катода, будет находиться в сплаве в виде включения, а основной компонент будет анодом, растворяющимся в данной среде, то такая структурная неоднородность сплава будет способствовать коррозии. На поверхности такого сплава в процессе коррозии будут оставаться неразрушенными только включения – катоды.

Рис. 6.2 (б): если основной компонент сплава – катод, а включения – аноды, то после того, как растворятся анодные участки, и поверхностный слой станет однородным, структура сплава перестанет оказывать влияние на его коррозию.

3. Состояние поверхности металла влияет на скорость коррозии сталей, особенно в начальный период эксплуатации. Например, скорости коррозии стали с необработанной и механически полированной поверхностью в химически обессоленной воде при 310 °С выравниваются через 1200 часов. Электрополировка уменьшает скорость коррозии на 30 - 40 %. При электрополировке происходит сглаживание микрорельефа поверхности металла, устранение участков с искаженной кристаллической решеткой.

4. Напряжения, возникающие в металле под действием внешней нагрузки и распространяющиеся на большие объемы металла, так же, как и внутренние напряжения, влияют на электрохимическую устойчивость металла.

Напряжения могут быть упругими и растягивающими.



6.2. Внешние факторы

1. рН существенно влияет на скорость и тип коррозии, характер катодного процесса. Особенно влияет рН на коррозию углеродистых сталей перлитного класса и металлов, оксиды которых амфотерны (например, алюминий).

а) понижение рН способствует усилению реакции водородной ($2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$) и кислородной ($\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$) деполяризации, что в свою очередь усиливает общую скорость коррозии;

б) рН влияет на растворимость продуктов коррозии, а, следовательно, и на возможность образования оксидных пленок;

в) рН не влияет на протекание анодных процессов, т.к. ионы H^+ и OH^- не принимают в них участия.

Зависимость скорости коррозии углеродистой стали (железа) от рН представлена на рис. 6.3.

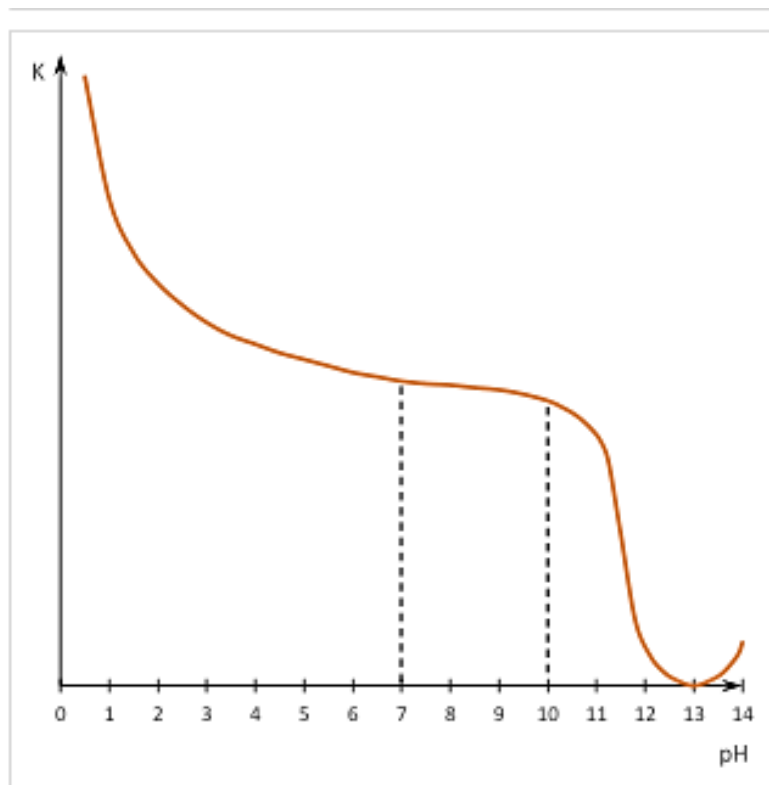
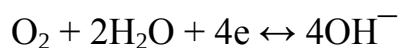


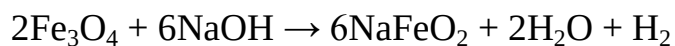
Рисунок 6.3. Влияние pH на скорость коррозии углеродистых сталей

При уменьшении pH до значений менее 7 скорость коррозии стали увеличивается, что связано с усилением катодной реакции с водородной деполяризацией. В области pH от 7 до 10 скорость коррозии практически постоянна, т.е. почти не зависит от pH, но все-таки остается еще достаточно высокой. При pH от 10 до 13 происходит резкое уменьшение скорости коррозии, что связано с замедлением катодных реакций с кислородной деполяризацией



←
Равновесие смещается влево

Однако при pH более 13 скорость коррозии вновь возрастает, что вызвано растворением защитных пленок в сильно щелочной среде:



Феррит натрия

Зависимость скорости коррозии алюминия от pH представлена на рис. 6.4.

Для алюминия диапазон pH, при которых скорость коррозии минимальна, очень мал, т.к. продукты коррозии алюминиевых сплавов амфотерны, т.е. растворяются и в кислых, и в щелочных средах.

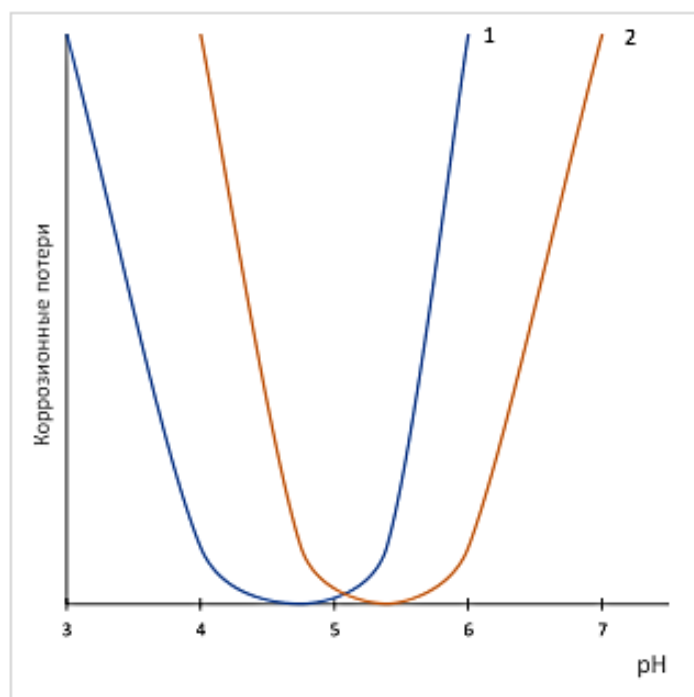
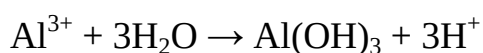


Рисунок 6.4. Температурная зависимость скорости коррозии алюминия в воде от величины pH: 1 – 125...200 °С; 2 – 50...100 °С

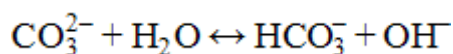
2. Природа растворенных солей.

а) гидролизующиеся соли влияют на скорость коррозии в зависимости от того, уменьшают они значение pH или увеличивают. Например, гидролиз соли AlCl_3 идет по катиону (среда в растворе этой соли – кислая):



Уменьшается pH и, следовательно, скорость коррозии увеличивается

Гидролиз соли K_2CO_3 идет по аниону (среда в растворе этой соли – щелочная):



Увеличивается pH и, следовательно, скорость коррозии уменьшается

б) труднорастворимые соли на поверхности металла могут образовывать защитные пленки (например, пленки FePO_4 на стали при взаимодействии ионов железа с фосфатами, растворенными в воде).

в) соли, обладающие окислительными свойствами, усиливают коррозию, т.к. могут быть катодными деполяризаторами, следовательно, усиливать катодный процесс. Это наблюдается во всех случаях, кроме солей, которые могут пассивировать металл (например, нитриты и нитраты для железа).

г) соли, способствующие разрушению защитных пленок (рис. 6.5). Прежде всего, это Cl^- и F^- . Механизм разрушающего действия этих ионов на оксидные пленки: ионы галогенидов адсорбируются на поверхности защитной пленки, а затем вытесняют из оксида ионы кислорода. В результате образует-

ся галогенид металла, растворимый в воде, а в защитной пленке образуются поры.

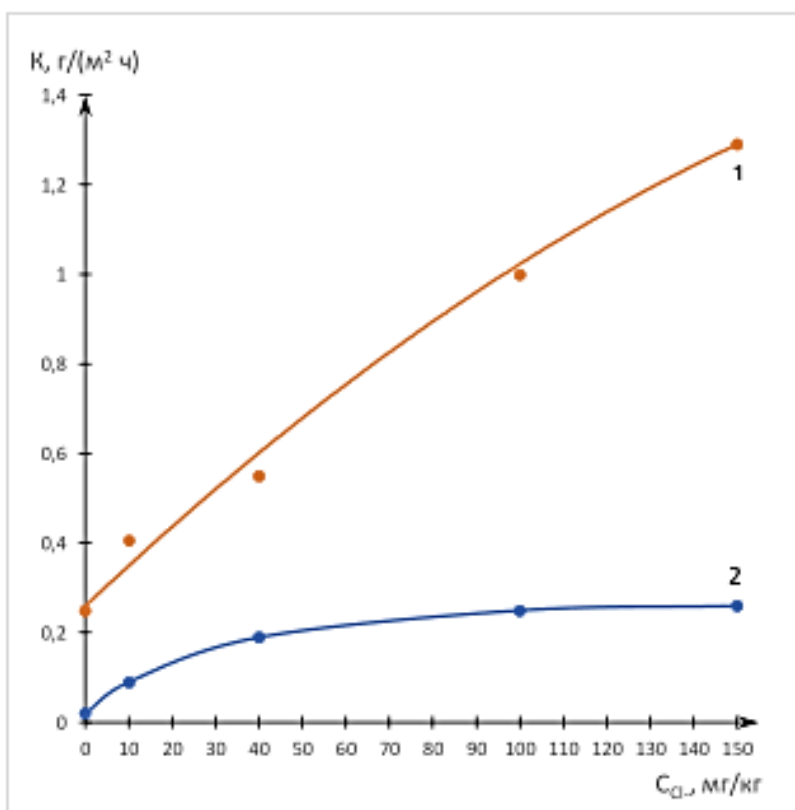


Рисунок 6.5. Зависимость скорости общей коррозии от концентрации Cl^- при температуре 60 °C (1) и 90 °C (2)

3. Присутствие углекислоты.

Растворенная в воде свободная углекислота понижает pH вследствие гидратации CO_2 и диссоциации образовавшейся H_2CO_3 :



С ростом температуры увеличивается константа диссоциации, а, следовательно, и степень диссоциации угольной кислоты, что приводит к усилению углекислотной коррозии.

Особенностью углекислотной коррозии стали является слабая связь продуктов коррозии с корродирующим металлом. Вследствие этого образующиеся оксиды могут уноситься потоком воды и образовывать отложения на всех участках водяного тракта.

При одновременном присутствии CO_2 и O_2 в воде коррозия протекает одновременно с кислородной и водородной деполяризацией.

4. Растворенный кислород.

Наличие O_2 ускоряет катодную реакцию (кислородная деполяризация). Протекание этого процесса зависит от двух факторов: скорость восстановления O_2 на катодных участках и скорость диффузии O_2 к катодным участкам из объема воды.

O_2 в коррозионных процессах играет двойную роль:

- при $C_{O_2} < 0,01$ мг/л кислород – активный деполяризатор, инициирует развитие коррозии;

- при увеличении C_{O_2} до 0,15 мг/л и выше происходит пассивация поверхности и снижение скорости коррозии, однако при $C_{O_2} > 10$ мг/л коррозия вновь усиливается.

Важную роль при кислородной деполяризации играет температурный фактор. С одной стороны, при повышении температуры увеличивается скорость диффузии O_2 к поверхности металла, а с другой – уменьшается растворимость O_2 .

На рис. 6.6 приведены кривые, характеризующие зависимость скорости коррозии стали в воде от температуры для открытой системы, когда кислород может удаляться (2) и для замкнутой системы, когда кислород не может быть удален (1).

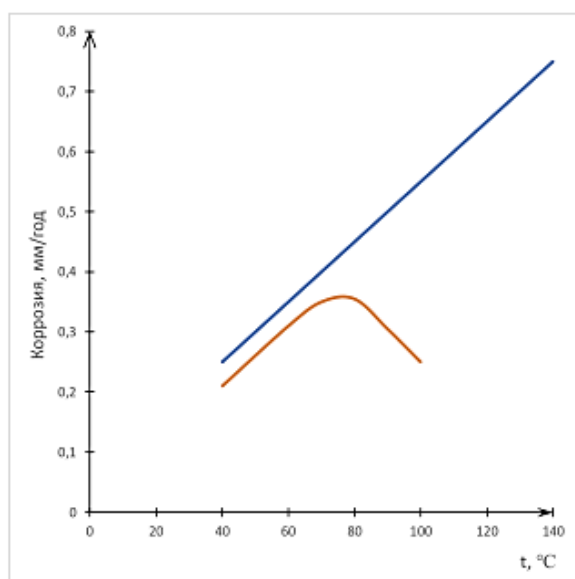


Рисунок 6.6. Влияние температуры на скорость коррозии:

1 – закрытая система; 2 – открытая система

В открытых системах скорость коррозии достигает максимума при 75... 85 °С. Характер такой зависимости определяется одновременным действием в противоположных направлениях двух факторов: повышение скорости коррозии и уменьшение растворимости O_2 .

В замкнутых системах скорость коррозии увеличивается непрерывно.

5. Тепловые нагрузки увеличивают коррозию стали вследствие разруше-

ния защитных пленок на металле. Главные причины разрушения защитных пленок:

- термические напряжения в пленке, возникающие вследствие различий в коэффициентах термического расширения пленки и металла;
- механическое воздействие пузырьков пара, интенсивно образующихся на поверхности металла при больших тепловых нагрузках;
- возрастание концентрации хлор-ионов, обладающих депассивирующим действием, у поверхности нагрева вследствие испарения воды.

6. Скорость движения теплоносителя.

Увеличение скорости движения воды обеспечивает эффективный повод кислорода к поверхности металла. В связи с этим вначале скорость коррозии увеличивается, но в определенный момент достигается концентрация O_2 , при которой возникает пассивное состояние металла.

7. Ионизирующие излучения вызывают радиационную коррозию.

Радиационная коррозия – это коррозия, вызываемая одновременным воздействием коррозионной среды и ионизирующих излучений.

Установлено, что ионизирующие излучения оказывают влияние на коррозию металлов, зачастую ускоряя ее, но иногда могут оказывать и замедляющее действие. Это объясняется тем, что под действием излучения изменяются как внутренние, так и внешние факторы коррозии.

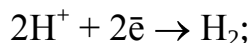
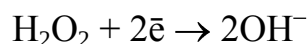
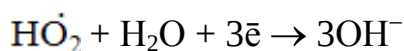
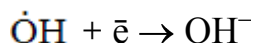
К внутренним факторам, которые изменяются под действием излучения, следует отнести понижение пластичности и повышение электрического сопротивления металлов, ускорение диффузионных процессов и фазовых превращений в металлических системах. Излучения могут ускорять анодный процесс за счет поглощения энергии и расходования ее на разрыв связей поверхностных атомов с кристаллической решеткой металла, т.е. за счет уменьшения энергии активации процесса ионизации металла. Однако, как показывают расчеты, указанное действие излучений крайне мало, и экспериментально подтверждено, что облучение, например, нейтронами, практически не изменяет скорости анодного процесса на стали 1X18H10T.

Под действием излучения изменяются внешние факторы коррозии: происходит радиолиз коррозионной среды, повышается ее температура, происходят изменения в образующихся на поверхности металлов защитных пленках.

Влияние радиолиза теплоносителя на скорость коррозии металлов

Радиолиз теплоносителя усиливает коррозию металлов вследствие облегчения катодного процесса по следующим причинам:

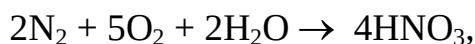
1) увеличивается концентрация уже существующего O_2 , и появляются новые катодные деполяризаторы: $\dot{O}H$, $\dot{HO}_2$, H_2O_2 , H^+ .



2) так как продукты радиолиза возникают во всем объеме раствора, то

уменьшаются диффузионные ограничения скорости катодного процесса, т.е. уменьшается концентрационная поляризация катода;

3) в результате радиационно-химических реакции в воде, содержащей растворенный кислород и азот, образуется азотная кислота по реакции:

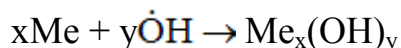


большая часть которой расходуется на растворение твердых продуктов коррозии, в результате чего скорость коррозии повышается. Кроме того, образование азотной кислоты приводит к увеличению концентрации ионов H^+ ;

4) при поглощении энергии излучений веществом выделяется большое количество тепла, следовательно, повышается температура, при которой происходит коррозия;

5) изменение структуры оксидных слоев, в результате чего растет толщина, снижается защитная способность оксидных слоев на металле. Причиной изменения структуры оксидных слоев являются:

- создание микродефектов в пленке, повышения ее микропористости;
- повышение ионной проводимости, что при наличии окислителей, образованных при радиолизе воды, приводит к утолщению имеющихся оксидных слоев в результате возможных реакций:



Как показала эксплуатация ЯЭУ, излучения реакторного спектра практически не влияют на скорость общей коррозии аустенитных хромоникелевых нержавеющих сталей. Нержавеющая сталь является одним из самых устойчивых материалов к коррозионному воздействию излучений, и связано это, очевидно, со своеобразным строением пассивной пленки на поверхности стали.

Особо следует подчеркнуть, что в ряде случаев излучение резко усиливает скорость контактной коррозии. Основной причиной наблюдаемого усиления скорости коррозии является смещение стационарного потенциала металлов под действием излучений. Для очень многих металлов (железо, медь и др.) характерно смещение потенциалов в положительную сторону под действием излучения. В то же время потенциал алюминия сдвигается в отрицательную сторону, поэтому алюминий особо чувствителен к контактной коррозии под действием излучения.

Исходя из вышесказанного, можно сформулировать ряд условий для снижения скорости коррозии:

1. Необходимо учитывать структуру сплавов и состояние его поверхности, наличие внутренних и внешних напряжений.

2. Необходимо строго регулировать величину pH, содержание O_2 , Cl^- и F^- , CO_2 .

3. В активной зоне следует использовать только стойкие к излучению сплавы, в частности аустенитные нержавеющие стали.

7. КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ РЕАКТОРОСТРОЕНИЯ И ИХ КОРРОЗИЯ

7.1. Требования к конструкционным материалам.

Характеристика основных конструкционных материалов АЭС

Конструкционные материалы, применяемые для изготовления металлоконструкций ЯЭУ, должны соответствовать высоким требованиям по ряду показателей, обеспечивающим надежную и безопасную эксплуатацию оборудования, узлов и деталей в заданных условиях с учетом возможного изменения свойств металла под воздействием радиоактивных излучений.

Требования к конструкционным материалам: прочность, пластичность, свариваемость, температуростойкость, коррозионная устойчивость.

Особые требования предъявляются к материалам активной зоны реактора. Помимо вышеперечисленных характеристик конструкционные материалы активной зоны реактора должны обладать *устойчивостью под воздействием интенсивных радиационных облучений, и малым сечением захвата тепловых нейтронов.*

Большая площадь сечения захвата тепловых нейтронов приводит к тому, что из-за поглощения части нейтронов конструкционным материалом снижается скорость реакции деления ядерного топлива, вследствие чего требуется применение только обогащенного ядерного горючего.

Последнее резко сужает круг материалов, которые могут быть применены для изготовления защитных оболочек ТВЭЛов и других деталей активной зоны реакторов. Количество материалов, характеризующихся минимальным сечением захвата тепловых нейтронов, весьма ограничено, так как только алюминий, цирконий, бериллий и магний имеют сечение захвата менее $5 \cdot 10^{-29} \text{ м}^2$, но они не всегда отвечают требованиям, предъявляемым к механическим и коррозионным свойствам применительно к высокотемпературным энергетическим реакторам (таблица 7.1).

Таблица 7.1

Сечения поглощения тепловых нейтронов для элементов,
используемых в качестве конструкционных материалов ЯЭУ

Элемент	Сечение поглощения, м^2	Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$
Бериллий	$9,00 \cdot 10^{-31}$	1283
Магний	$5,90 \cdot 10^{-30}$	651
Цирконий	$1,80 \cdot 10^{-29}$	1845
Алюминий	$2,15 \cdot 10^{-29}$	660,1
Ниобий	$1,10 \cdot 10^{-28}$	2470
Молибден	$2,40 \cdot 10^{-28}$	2622
Железо	$2,43 \cdot 10^{-28}$	1539
Медь	$3,69 \cdot 10^{-28}$	1083
Никель	$4,50 \cdot 10^{-28}$	1455
Ванадий	$4,70 \cdot 10^{-28}$	1900
Титан	$5,80 \cdot 10^{-28}$	1725

Бериллий – редкий металл, недостаточно освоенный для применения в качестве конструкционного материала. Кроме того, он достаточно дорогостоящий материал.

В низкотемпературных реакторах успешно используются сплавы алюминия. Алюминий сочетает ценный комплекс свойств: малую плотность, высокие теплопроводность и пластичность, хорошую коррозионную стойкость и малое сечение поглощения нейтронов. Именно сплавы алюминия – авиаль АВ и магналь АМ₂ – были практически единственными конструкционными материалами в первых опытных и исследовательских реакторах. Из-за низкой стабильности и недостаточной коррозионной стойкости при высоких температурах применение алюминия и магния в высокотемпературных реакторах ограничено.

Применение нержавеющей сталей, имеющих сечение поглощения нейтронов до $3 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$, для изготовления ТВЭЛов сопряжено с необходимостью использования обогащенного ядерного топлива.

Наиболее широко используются в реакторостроении в качестве материалов активной зоны сплавы циркония. В зарубежных реакторах – это сплавы, легированные оловом, под названием циркалой (циркалой-2 содержит номинально 1,2 - 17 % Sn, 0,07 - 0,2 % Fe, 0,05 - 15 % Cr и 0,05 % Ni; циркалой-4 отличается от циркалой-2 отсутствием никеля; циркалой-3 содержит 0,25 % Sn и 0,25 % Fe). Присадка олова значительно повышает прочностные и антикоррозионные свойства сплава и резко снижает степень отрицательного влияния примесей азота и алюминия.

К недостаткам сплавов с оловом относится несколько большее сечение поглощения нейтронов и снижение коэффициента теплопроводности (до 50 %).

В отечественных энергетических атомных реакторах основными конструкционными материалами являются сплавы циркония с ниобием – цирконий с 1 % ниобия, используемый для оболочек и цирконий с 2,5 % ниобия, применяемый для изготовления чехловых труб, кассет и канальных технологических труб.

При изготовлении корпусов реакторов, корпусов и трубчатки теплообменных аппаратов, компенсаторов объема (давления), насосов, трубопроводов, арматуры и вспомогательного оборудования ЯЭУ основными конструкционными материалами являются углеродистые и специальные стали с особыми физико-химическими свойствами (жаропрочные, эрозионностойкие, коррозионностойкие).

7.2. Углеродистые стали перлитного класса

Перлит – это смесь феррита и карбидов железа Fe₃C.

Обладают механическими свойствами, удовлетворяющими требованиям атомного энергетического машиностроения, а также хорошими экономическими показателями, однако практическое использование углеродистых сталей сопряжено с обязательным поддержанием щелочного или нейтрально-кислородного водно-химического режима. Указанные стали обладают значи-

тельным преимуществом перед сталями аустенитного класса – они не подвержены коррозионному растрескиванию под напряжением. Различают обыкновенные (низколегированные) и качественные углеродистые стали. Химический состав приведен в таблицах 7.2 и 7.3.

Таблица 7.2

Химический состав обыкновенных углеродистых сталей, %

Марка стали	C	Mn	Si
Ст. 3	0,14 – 0,22	0,2 – 0,6	0,07
Ст. 5	0,23 – 0,37	0,5 – 0,6	0,15 – 0,35
Ст. 6	0,38 – 0,49	0,5 – 0,8	0,15 – 0,35

Таблица 7.3

Химический состав качественных углеродистых сталей, %

Марка стали	C	Mn	Si	Ni	Cr	Mo	Cu	S	P	Ti
22К	0,18 – 0,26	0,7 – 0,9	0,17 – 0,37	0,25	0,3	0,4	0,3	0,045	0,045	0,05
16И	0,12 – 0,2	0,4 – 0,7	0,15 – 0,3	0,35	0,3	0,4 – 0,6	0,25	0,04	0,04	–
16ГНИ	0,12 – 0,18	0,8 – 1,1	0,17 – 0,37	1,0 – 1,3	0,3	0,4 – 0,55	0,15 – 0,25	0,04	0,035	–
Ст. 10	0,7 – 0,14	0,35 – 0,65	0,17 – 0,37	–	–	–	–	0,04	0,04	–
Ст. 40	0,37 – 0,45	0,5 – 0,8	0,17 – 0,37	–	–	–	–	0,04	0,04	–
Ст. 70	0,67 – 0,7	0,5 – 0,3	0,17 – 0,37	–	–	–	–	0,04	0,04	–

7.3. Хромоникелевые стали. Аустенитные нержавеющие стали

Высокая коррозионная стойкость сплавов железа достигается придачей им однородной структуры (обычно аустенит или феррит) и введением в них легирующих добавок.

Аустенит – это твердый раствор углерода в γ -железе (γ -железо – гра- нецентрированная структура).

Феррит – это α -железо, содержащее в твердом растворе 0,04 – 0,05 % углерода (α -железо – объемно-центрированная структура).

Основными легирующими добавками являются хром, никель, марганец, титан.

Хром легко пассивируется в окислительных средах, стабилизирует структуру феррита. *Никель* стабилизирует структуру аустенита при низких температурах, повышает коррозионную стойкость, но пассивирующая способность его меньше, чем у хрома. *Марганец* также стабилизирует структуру аустенита, но уменьшает коррозионную стойкость сплавов (при массовой доле 2 - 6 % его влияние незначительно). *Титан* при добавлении к аустенитным

сталей уменьшает их восприимчивость к межкристаллитной коррозии. Аналогично и влияние добавок ниобия.

Химический состав хромоникелевой стали приведен в таблице 7.4.

Таблица 7.4

Химический состав хромоникелевых сталей с титаном, %

Марка стали	C	Mn	Si	Ni	Cr	Ti
12X18H12T	0,12	1,0 – 2,0	0,8	11 - 19	17 - 19	(%C-0,02) · (5+7)
12X18H9T	0,12	1,0 – 2,0	0,8	9 - 13	17 - 19	(%C-0,02) · (5+7)

Введение в систему Fe – C одновременно хрома и никеля резко изменяет строение и характеристики сплава, значительно улучшая его коррозионные свойства. Введения никеля и в меньшей степени хрома существенно расширяет температурную область существования аустенита. Аустенитные стали имеют однородную структуру, являются гомогенными, благодаря чему скорость общей коррозии достаточно мала – 0,01-0,05 г · м²/сут.

Структура аустенита может быть упрочнена молибденом, вольфрамом. Однако при массовой доле этих элементов более 3 % стойкость сталей к растрескиванию в средах, содержащих хлориды, снижается. В целом аустенитные хромоникелевые стали имеют хорошие механические характеристики, высокую коррозионную стойкость.

Наибольшее распространение в атомном энергомашиностроении получила универсальная высоконикелевая сталь аустенитного класса 08X18H10T, но для ее производства требуются дефицитные элементы – никель и молибден. Недостатком этой стали также является подверженность специфичным коррозионным поражениям – коррозии под напряжением и межкристаллитной коррозии.

Коррозионная стойкость аустенитных хромоникелевых сталей обусловлена их пассивацией и образованием на поверхности стали защитных пленок, содержащих оксиды хрома и железа. Поэтому скорость общей коррозии этих сталей незначительна. Тем не менее, поверхностные оксиды под действием механических (движение воды и т.д.) или химических (например, реакции с образованной в результате радиолиза азотной кислотой HNO₃) факторов смываются, вследствие чего повышается содержание растворенных веществ и взвешенных частиц в контуре. В результате их осаждения на теплопередающих поверхностях ухудшается теплопередача, а также увеличивается радиоактивность теплоносителя. При этом в свою очередь усиливается процесс радиолиза и может ускоряться коррозия.

В ряде систем вместо универсальной хромоникелевой стали могут использоваться малоникелевые и безникелевые стали, называемые *хромистыми сталями*.

Использование безникелевых сталей не только экономит никель (дорогой металл), но и улучшает радиационную обстановку на ЯЭУ за счет уменьшения содержания в рабочих средах и в отложениях продуктов коррозии радиоактивного кобальта (сопутствующего никелю).

Аустенитные нержавеющие стали применяются для изготовления оболочек ТВЭЛов, каналов и других элементов активной зоны. Вне активной зоны эти стали применяют для изготовления трубопроводов первого и второго контуров ВВЭР, парогенераторов, теплообменников, циркуляционных насосов и арматуры, а также для плакирования корпусов реакторов, изготовленных из низколегированных сталей.

Большим преимуществом аустенитных нержавеющих сталей является существенно меньшее охрупчивание под действием нейтронного потока по сравнению с перлитными сталями. Именно это их свойство побуждает наплавливать ими всю внутреннюю поверхность перлитных корпусов типа ВВЭР.

Существенным недостатком аустенитных сталей является их склонность к особому виду разрушений – коррозии под напряжением (или коррозионному растрескиванию), проявляющейся при наличии наклепа, неизбежного в процессе изготовления изделий из стали. Скорость развития трещин велика и может достигать нескольких сантиметров в час. Характерно, что скорость общей коррозии металла, происходящей наряду с коррозионным растрескиванием, весьма невелика.

Опыт эксплуатации АЭС с ВВЭР показывает, что коррозионное растрескивание аустенитных нержавеющих сталей является наиболее опасным видом коррозии оборудования. При коррозионном растрескивании трещина может распространяться перпендикулярно растягивающим напряжениям от границы раздела с коррозионной средой вглубь металла, преимущественно по телу зерна (транскристаллитное растрескивание) либо по границам зерен стали (межкристаллитное коррозионное растрескивание).

После сравнительно небольшого времени эксплуатации в стали, практически не имеющей общих коррозионных поражений, появляются сквозные трещины, что приводит к разгерметизации систем, образованию течей воды или пара. Особенно опасно коррозионное растрескивание в первом контуре ЯЭУ, так как после нарушения герметичности ТВЭЛов, корпуса реактора, трубопроводов резко ухудшается радиационная обстановка, вследствие чего эксплуатация невозможна, а ремонт связан с большими трудностями.

Следует иметь в виду, что стали, не склонные к межкристаллитной коррозии в начале эксплуатации АЭУ, становятся склонными к ней после длительной эксплуатации при высоких температурах. Однако, чтобы коррозионные разрушения реализовались именно в виде межкристаллитной коррозии, необходимо сочетание определенных условий: высокой температуры, наличия кислорода и хлор-ионов. Снижение концентрации кислорода и хлор-ионов в воде может предотвратить межкристаллитную коррозию нержавеющих сталей.

Коррозионное растрескивание имеет электрохимическую природу. Можно полагать, что его причиной является распад аустенита под влиянием локальных деформаций с образованием α -фазы и интенсивное ее растворение в среде, содержащей хлориды. Растрескивание ускоряется в присутствии растворенного кислорода, хлоридов и при повышенном pH воды. В отсутствие кислорода, но при высоком pH воды, может развиваться и щелочная хрупкость напряженного металла, особенно при наличии наклепа.

В воде первого контура реакторов двухконтурных АЭС невозможно достичь полного отсутствия кислорода в силу протекающих процессов радиолиза. Во вторых контурах, т.е. в воде парогенераторов, в связи с работой деаэраторов и при подаче питательной воды в область интенсивного парообразования в парогенераторе возможно практически полное отсутствие растворенного в воде кислорода.

Процесс коррозионного растрескивания состоит из 3 стадий.

1 стадия: возникновение «зародыша» трещины. Нержавеющие стали в ВВЭР, контурах и конструкциях ЯЭУ находятся в пассивном состоянии. Зарождение трещин связано с появлением остролокализованных активных центров, нарушением пассивности, возникновением локальных коррозионных элементов. Причины их возникновения:

1. Неравномерное распределение растягивающих напряжений: концентратор напряжений становится анодом, а остальная поверхность металла – катодом.

2. Локальное разрушение защитной пленки на металле в пассивном состоянии. Оголенный металл в месте разрушения пленки будет анодом, а вся поверхность металла, покрытая пленкой, – катодом. При таком большом соотношении площадей катода и анода последний будет интенсивно разрушаться. Нарушению целостности пассивного слоя способствует наличие в коррозионной среде хлор-ионов. Потенциал нержавеющей стали в воде, содержащий кислород и хлориды, со временем сдвигается в положительную сторону за счет образования защитного кислородосодержащего пассивного слоя. Это приводит к возрастанию адсорбции хлор-ионов. Хлор-ионы концентрируются в растянутых и дефектных областях пассивной пленки. При этом в отдельных наиболее активных или дефектных точках происходит нарушение целостности пассивного слоя за счет замещения ионом хлора кислорода в кислородосодержащем слое типа MeO_n или $Me(OH)_n$ с образованием легкорастворимого комплекса $MeOHCl$ или $MeCl_n$ и в конечном итоге гидратированных ионов металла Me^{n+} . Все это способствует возникновению локальных коррозионных элементов.

II стадия: развитие коррозионной трещины.

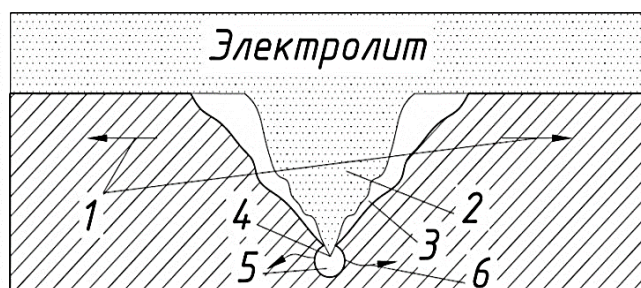


Рисунок 7.1. Схема развития коррозионной трещины

1 – направление растягивающих напряжений; 2 – трещина, заполненная электролитом (область II); 3 – оксидная пленка (катод коррозионной пары); 4 – непрерывно обновляемое острие трещины (анод коррозионной пары); 5 – максимально напряженная зона металла; 6 – область I

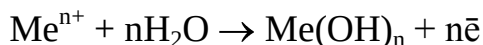
Избирательное растворение анодных участков образует микроскопические щели, у дна которых концентрируются напряжения, и начинается локальная пластическая деформация. Ненапряженные боковые стенки трещины вместе с внешней поверхностью металла играют роль катода, а дно трещины, где концентрируются напряжения, становится анодом. В острие трещины настолько усиливается анодное растворение металла, что трещина распространяется вглубь со скоростью 0,5–2,5 мм/ч.

Раствор вне трещины нейтрален, $\text{pH} = 7$, содержит кислород и хлориды, но агрессивность среды недостаточна для нарушения пассивного состояния всей поверхности металла. Начальное образование «зародыша» трещины идет на границе раздела металл – пленка. Поэтому массообмен между зоной реакции и основным раствором несколько затруднен уже в начальный момент и ухудшается по мере углубления трещины. Это приводит к тому, что состав раствора в узких глубоких микрообъемах трещины сильно отличается от состава внешней коррозионной среды. В микрообъеме трещины наблюдается снижение pH и повышение концентрации ионов хлора.

Механизм подкисления в микрообъеме при ограниченном массообмене с остальным раствором связан с образованием гидроксидов или оксидов металла по уравнениям:



или с гидролизом ионов металла Me^{n+}



Компоненты нержавеющей стали по-разному влияют на подкисление среды в микрообъеме. Наиболее сильному локальному подкислению способствует хром и молибден.



Вследствие этих процессов у активных анодных участков на дне трещины увеличивается кислотность среды (снижается pH).

С ростом концентрации ионов водорода повышается и локальная концентрация ионов Cl^- , втягиваемых электрическим полем внутрь трещины для нейтрализации объемного положительного заряда ионов H^+ . Гидролиз и концентрирование хлоридов взаимно усиливают друг друга. При гидролизе вблизи анода увеличивается положительный заряд (за счет накопления ионов H^+), необходимый для втягивания внутрь ионов Cl^- . Миграция последних не только нейтрализует объемный заряд, но и увеличивает агрессивность среды и усиливает коррозию металла, с переходом в раствор новых ионов металла, способных к гидролизу. Эта стадия идет автокаталитически, pH внутри трещины падает до 0,1–3,5 при pH внешней среды 5–7, концентрация ионов Cl^- возрастает более чем на порядок (3–6 моль/л внутри трещины при 0,1 моль/л в объеме раствора), т.е. внутри коррозионной трещины образуется довольно концентрированный раствор HCl .

Растягивающая нагрузка, концентрируясь на дне трещины, вызывает остролокализованную пластическую деформацию металла. При одновременном действии агрессивной среды (HCl) это приводит к усилению анодного растворения металла на дне трещины.

Внутри трещины можно выделить две области (рис. 7.1):

- область I вблизи острия трещины, достаточная для активизации напряженного металла острия дна, но сохраняющая пассивность (или заторможенность растворения) боковых стенок ($\text{pH} = 0,1-3,5$; Cl^- до 3-6 моль/л);
- области II, в которой по мере приближения к внешней поверхности pH растет до 3-7, что приводит к выделению из раствора гидроксидов и оксидов металлов, в первую очередь трехвалентных хрома и железа.

Выпадение осадка в области II резко ухудшает обмен раствора внутри трещины с менее агрессивной внешней средой, и возникают условия для локального роста агрессивности раствора в области I. Кроме того, осадок вследствие увеличения объема при его образовании может расклинивать стенки трещины, увеличивая нагрузку в острие. Например, при 205°C продукты коррозии нержавеющей стали Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , и $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ могут создавать давление от 280 до 490 атм.

Основным расходуемым компонентом коррозионной среды внутри трещины является вода, и ее недостаток может лимитировать скорость процесса. Однако при коррозионном растрескивании в режиме роста трещины вода может вдавливаться внутрь гидростатическим давлением и втягиваться капиллярными силами.

III стадия: конечное лавинообразное разрушение. Представляет собой механическое разрушение металла вследствие превышения его предела прочности.

Коррозионное растрескивание реализуется лишь при следующих условиях:

1. Наличие растягивающих напряжений выше критического или порогового значения ($G > G_{\text{кр}}$).
2. Наличие в коррозионной среде активатора (аниона, способного вызвать возникновение трещин) и окислителя.

Анион, способный вызвать коррозионное растрескивание (активатор), должен обладать высокой подвижностью, чтобы быстро проникать в узкую щель, и такими адсорбционно-химическими свойствами, чтобы вытеснить ионы OH^- или кислород из малорастворимого поверхностного комплекса (соединения) с образованием растворимого комплекса. Этими свойствами обладает ион Cl^- . Хотя Cl^- уступает по подвижности гидроксид-ионам OH^- , но концентрация OH^- в воде низка, а втягиваемые внутрь трещины они осаждаются уже в верхней части ее ионами металлов, в первую очередь Fe^{3+} , Cr^{3+} . Поэтому хлор-ион является активатором коррозионного растрескивания.

Для появления коррозионного растрескивания в нейтральных водных средах должны присутствовать одновременно хлор-ионы и кислород. Опасные концентрации хлор-ионов и кислорода взаимосвязаны: чем меньше в воде хлор-ионов, тем большие концентрации кислорода безопасны. Полное

обескислороживание воды не вызывает коррозионного растрескивания нержавеющей сталей даже при концентрации хлор-иона 2 % (температура 300 °С). На скорость коррозионного растрескивания оказывают влияние также рН воды и температура.

Повышение рН до 10 повышает стойкость нержавеющей стали против коррозионного растрескивания. Более высокие значения рН (до 11) нежелательны, так как усиливается межкристаллитная коррозия нержавеющей сталей и наблюдается щелочное коррозионное растрескивание. На практике для повышения рН воды применяют добавки аммиака, который благодаря своей летучести не концентрируется на теплопередающих поверхностях, тем самым не приводит к местному повышению рН на них. При этом исключается щелочное коррозионное растрескивание. Повышение температуры, как правило, ускоряет коррозионное растрескивание.

Аустенитные нержавеющие стали имеют еще один недостаток. Входящий в их состав никель является источником образования в реакторе радиоактивного кобальта. Большой период полураспада этого изотопа (5,27 лет) осложняет проведение ремонтных работ при наличии его в отложениях и создает большие трудности при необходимости демонтажа элементов реакторного контура после завершения срока работы. В связи с этим большое значение имеет безникелевая мартенситно-ферритная сталь 08X14МФ, применение которой перспективно в атомной энергетике.

7.4. Медь и ее сплавы

Для конденсаторных труб применяется адмиралтейская латунь (с 70-73 % меди с цинком, добавками Fe – 0,6 %; Sn – 0,9-1,2 %; Pb – 0,07 %; As – 0,02 - 0,1 %) и медно-никелевый сплав (Cu – 86,5 %; Ni – 9-11,0 %; Mn – 1,0 %; Fe – 1,0 - 1,8 %; V – 0,05 %; C – 1,0 %).

Наиболее целесообразно применение медных сплавов в конденсаторах турбин. Высокая общая коррозионная стойкость сочетается у латуней с большой теплопроводностью (табл. 7.5).

Таблица 7.5

Коэффициенты теплопроводности для различных конструкционных материалов

Материалы	λ , кВт/м · К
Латунь	81,7
Перлитные стали	46,5
Аустенитные нержавеющие стали	21,0
Титановые сплавы	11,0

Для предотвращения значительной эрозии латуней в сочетании с большой коррозией, скорости охлаждающей воды в трубах конденсатора не должны быть выше 2,2 м/сек.

Коррозионные повреждения проявляются в конденсаторных трубках в

виде общего пробочного обесцинкования, коррозионного растрескивания, ударной коррозии и коррозионной усталости. Обесцинкование является электрохимическим процессом, в котором цинк выполняет роль анода, а медь – катода.

В охлаждающей воде конденсаторов турбин при отсутствии обесцинкования латуни обладают высокой устойчивостью, скорость их коррозии составляет 0,008-0,1 мм/год.

При эксплуатации конденсаторов турбин в процессе контакта с конденсирующимся паром латуни склонны к коррозионному растрескиванию, которое может протекать как межкристаллитно, так и транскристаллитно.

Растрескивание наблюдается преимущественно при одновременном наличии в паре кислорода, неизбежного в вакуумных системах, и аммиака. Увеличение содержания в латуни цинка сильно повышает ее склонность к коррозионному растрескиванию.

В процессе контакта с охлаждающей водой латунь может подвергаться также ударной коррозии, связанной с явлением кавитации.

Доля отдельных видов коррозии латуней характеризуется следующими примерными цифрами (%): ударная коррозия развальцованных концов трубок – 30, общее обесцинкование – 20, пробочное обесцинкование – 15, аммиачная коррозия со стороны пара – 11, коррозионное растрескивание – 6,5, трещины коррозионной усталости – 5. На долю разрушений, связанных с механическими повреждениями трубок, приходится 12,5 %.

7.5. Циркониевые сплавы

Для реакторов с водным теплоносителем циркониевые сплавы являются наиболее распространенным материалом для изготовления оболочек ТВЭЛов (сплав с 1 % Nb) и технологических каналов (сплав с 2,5 % Nb). Основное преимущество этих сплавов – малое сечение захвата нейтронов, в связи с чем при их применении допускается меньшее обогащение урана, чем при применении в активной зоне аустенитных нержавеющей сталей. Циркониевые сплавы относятся к числу наиболее коррозионно-стойких – скорость их общей коррозии около $1 \text{ мг/м}^2 \cdot \text{ч}$, т.е. даже несколько меньше, чем аустенитных нержавеющей сталей. Весьма важно, что конструктивно неизбежный контакт (сварка) циркония с аустенитными нержавеющей сталями не вызывает контактной коррозии. Не склонны циркониевые сплавы также к таким видам коррозии, как щелевая, межкристаллитная и под напряжением.

Возрастание теплового потока увеличивает скорость коррозии циркониевых сплавов. Поэтому необходимо стремиться к равномерности тепловой нагрузки по активной зоне. Скорость коррозии циркониевых сплавов зависит от температуры, но не от циклических нагревов и охлаждения. На скорость коррозии влияет давление пара: при постоянной температуре скорость тем выше, чем выше давление. Состав водной среды, во всяком случае, в пределах относительно мало отличающихся от обычных реакторных норм, на скорость коррозии циркониевых сплавов не влияет, за исключением хло-

ридов и фторидов. Значение рН во всем возможном диапазоне изменения его в реакторах и даже до $\text{pH} = 11$ на коррозию циркониевых сплавов не влияет.

Коррозия циркониевых сплавов имеет электрохимический характер, но протекает не с потерей массы, как у сталей, а с возрастанием ее за счет оксидной пленки, которая представляет собой моноклинную модификацию диоксида циркония. Коррозия циркониевых сплавов является сложным процессом. Сначала оксидная пленка растет на поверхности раздела металл – пленка, а кислород диффундирует сквозь пленку в металл, образуя твердый раствор кислорода в цирконии. Далее, в определенных условиях, термодинамически более устойчивым становится не твердый раствор кислорода в цирконии, а его оксид. В связи с этим происходит перестройка кристаллической решетки твердого раствора в решетку диоксида циркония, избыток атомов циркония растворяется в оксиде и образуется твердый раствор циркония в его диоксиде.

При температурах выше или близких к предельно допустимым с течением времени вместо черной оксидной защитной пленки образуется белая осыпающаяся оксидная пленка, не защищающая сплав, скорость коррозии которого резко возрастает.

Относительно небольшие значения температур, допустимых по условиям сохранения высокой общей коррозионной стойкости, – основной недостаток циркониевых сплавов (не считая, конечно, его дороговизны). На основе многочисленных исследований в настоящее время в атомной энергетике, использующей циркониевые сплавы, приняты следующие допустимые температуры среды в активной зоне: 285°C – для кипящих реакторов (отсюда принятое во всем мире давление в этих реакторах, выдающих насыщенный пар 17,0 МПа) и 335°C – в условиях реакторов, охлаждаемых водой под давлением. Установлено, что при этих температурах не проявляется влияние облучения на скорость коррозии циркониевых сплавов. При более высоких температурах облучение тем значительно увеличивает скорость коррозии, чем выше температура воды.

Особенностью циркониевых сплавов является их склонность к наводороживанию. В течение начального периода окисления в цирконии растворяется 30-40 % «коррозионного» водорода, на втором этапе – растворяется весь остальной «коррозионный» водород. Образующиеся при этом гидриды циркония в определенных условиях, зависящих от технологии изготовления циркониевых труб, могут вызвать значительное охрупчивание сплава циркония, недопустимого по условиям эксплуатации. Циркониевые сплавы эрозионно стойки – допустимы скорости воды до 9 м/с без изменения скорости коррозии сплава.

Характеристика основных конструкционных материалов реакторостроения

Наименование материалов	Состав	Область применения	Достоинства	Недостатки
Циркониевые сплавы	сплав с 1 % Nb сплав с 2,5 % Nb	Оболочки ТВЭЛов Чехловые трубы, кассеты и канальные технологические трубы	Малое сечение захвата нейтронов, относятся к числу наиболее коррозионно-стойких (скорость их общей коррозии около $1 \text{ мг/м}^2 \cdot \text{ч}$), не склонны к контактной, щелевой, межкристаллитной коррозии и коррозии под напряжением.	Усиление коррозии под воздействием теплового потока, давления, склонность к наводороживанию.
Качественные углеродистые стали (Сталь 20)	C – 0,17-0,24 %; Mn – 0,35-0,65 %; Si – 0,17-0,37 %; Ni – 0,25 %; Cr – 0,25 %; Cu – 0,25 %; S – 0,04 %; P – 0,35 %	Корпуса реакторов, корпуса и трубчатка теплообменных аппаратов, компенсаторов объема (давления), насосы, трубопроводы, арматура и вспомогательное оборудование ЯЭУ	Механические свойства, удовлетворяющие требованиям атомного энергетического машиностроения, хорошие экономические показатели, не подвержены коррозионному растрескиванию под напряжением.	Малая общая коррозионная стойкость, склонность к язвенной коррозии, радиационному охрупчиванию.
Аустенитные нержавеющие стали 08X18H10T	C – 0,08 %; Cr – 18-20 %; Ni – 8-10,5 %; Mo – 2 %; Si – 1 %; S – 0,03 %	Элементы активной зоны; изготовление трубопроводов первого и второго контуров ВВЭР, парогенераторов, теплообменников, циркуляционных насосов и арматуры, а также для плакирования корпусов реакторов, изготовленных из низколегированных сталей.	Меньшее охрупчивание под действием нейтронного потока по сравнению с перлитными сталями, высокая жаропрочность, жаростойкость до температур 550-600 ⁰ С, хорошая свариваемость, простая технология обработки, высокая общая коррозионная стойкость.	Большое сечение захвата нейтронов (до $3 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$), склонность к коррозионному растрескиванию, входящий в состав никель – источник образования в реакторе радиоактивного кобальта (период полураспада около 5 лет), который осложняет проведение работ.

Медные сплавы адмиралтейская латунь	Cu + Zn – 70-73 %; Fe – 0,6 %; Pb – 0,07 %; Sn – 0,9-1,2 %; As – 0,02-01 %	Трубки конденсаторов, вспомогательные теплооб- менники и др.	Высокая общая коррозионная стойкость, большая теплопро- водность.	Склонность к общему и пробоч- ному обесцинкованию, коррози- онному растрескиванию и уста- лости, кавитационной коррозии, эрозии.
медно- никелевый сплав	Cu – 86,5 %; Ni – 9-11,0 %; Mn – 1,0 %; Fe – 1,0-1,8 %; V – 0,05 %; C – 1,0 %			

ЛИТЕРАТУРА

1. Коррозия и защита металлических конструкций и оборудования: учебное пособие / М. И. Жарский, Н. П. Иванова, Д. В. Куис, Н. А. Свидунovich. Минск: Вышэйшая школа, 2012. 303 с.
2. Коррозия и защита материалов: Учебное пособие / Неверов А.С., Родченко Д.А., Цырлин М.И. М.: Форум, НИЦ ИНФРА-М, 2015. 224 с.
3. Улиг Г.Г. Коррозия и борьба с ней / Г.Г. Улиг, Р.У. Рев. Л.: Химия, 1989. 344 с.
4. Никифоров В.М. Технология металлов и конструкционные материалы / В. М. Никифоров. М.: Высшая школа, 1980. 450 с.
5. Исаев Н. И. Теория коррозионных процессов / Н. И. Исаев. М.: Металлургия, 1997. 368 с.
6. Коррозия и защита от коррозии: Учебное пособие / И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов. 3-е изд., перераб. и доп. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. 416 с.
7. Семенова И.В. Коррозия и защита от коррозии / И. В. Семеновой. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. 232 с.
8. Строкан Б. В. Коррозионная стойкость оборудования химических производств: способы защиты оборудования от коррозии / Б. В. Строкан. Л.: Химия, 1987. 280 с.
9. Шлугер М. А. Коррозия и защита металлов / М. А. Шлугер, Ф. Ф. Ажогин, Е. А. Ефимов. М.: Металлургия, 1981. 215 с.
10. Хоршева М.И. Водоподготовка, спецхимочистка и химический контроль на АЭС / М.И. Хоршева. Севастополь. СИЯЭиП. 2000 г. 335 с.
11. Водоподготовка: Справочник / Под ред. С.Е. Беликова. М.: Акватерм, 2007 г. 240 с.
12. Вихрев В.Ф., Шкроб М.С. Водоподготовка / В.Ф. Вихрев, М.С. Шкроб. М. Энергия, 1973 г. 416 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1. Основные положения и классификация коррозионных процессов	4
1.1. Виды коррозионных разрушений	5
1.2. Показатели коррозионной стойкости	6
1.3. Классификация коррозионных процессов	7
2. Химическая коррозия	8
2.1. Свойства оксидных пленок	9
2.2. Железооксидные защитные пленки	10
2.3. Коррозия стали в паре	12
3. Механизм электрохимической коррозии	13
3.1. Общие положения	13
3.2. Причины возникновения коррозионных элементов	14
3.3. Принципиальная схема работы коррозионного элемента	16
4. Поляризация и ее влияние на скорость коррозии	17
5. Пассивность металлов	19
5.1. Общие положения	19
5.2. Теории пассивного состояния металлов	21
6. Факторы, влияющие на протекание электрохимической коррозии	24
6.1. Внутренние факторы	24
6.2. Внешние факторы	26
7. Конструкционные материалы реакторостроения и их коррозия	33
7.1. Требования к конструкционным материалам. Характеристика основных конструкционных материалов АЭС	33
7.2. Углеродистые стали перлитного класса	34
7.3. Хромоникелевые стали. Аустенитные нержавеющие стали	35
7.4. Медь и ее сплавы	41
7.5. Циркониевые сплавы	42
Литература	46

Учебное издание

**Замыслова Т.Н.
Магдыч Е.А.**

**КОРРОЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ
В ВОДЯНОМ И ПАРОВОДЯНОМ ТРАКТАХ**

Учебное пособие

В авторской редакции

Изд. № 296/19. Объем 3 п.л.
РИИЦМ ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»